

**Die Katalyse der Rohrzuckerinversion
durch Ionenaustauscher und lösliche
Polystyrolsulfonsäure**

Lutz Rohrschneider

Druck: **ANNELIESE SCHUBERT** - München 5, Corneliusstr. 21 - Tel. 21777



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555411_0040

DIE KATALYSE DER ROHRZUCKERINVERSION DURCH IONEN-
AUSTAUSCHER UND LÖSLICHE POLYSTYROLSULFONSÄURE.



Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt
von
Lutz Rohrschneider
aus Berlin

München 1957

1. Berichterstatter: Professor Dr. W. KRAUSS
2. Berichterstatter: Professor Dr. G. M. SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 1957

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1955 bis September 1957 im Chemischen Laboratorium des Instituts für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Walther KRAUSS,

danke ich für die Überlassung des Themas und seine hilfsbereite Unterstützung, sowie für jederzeit erteilte Ratschläge und Anregungen.

Dem Direktor des Instituts für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München,

Herrn Professor Dr. Dr. Johannes BRÜGGEMANN

habe ich für die Überlassung von Institutsmitteln zu danken.

Herrn Professor Dr. G. M. SCHWAB, Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität München, möchte ich für seine Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, mit deren Hilfe diese Arbeit durchgeführt wurde, bin ich zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

I. EINLEITUNG	7
II. DER VERLAUF DER ROHRZUCKERINVERSION BEI IONENAUSTAUSCHERKATALYSE	
1. Der Katalysator	11
2. Durchführung der Hydrolyseversuche	16
3. Ergebnisse	20
III. DER VERLAUF DER ROHRZUCKERINVERSION AN POLYSTYROLSULFONSÄURE	
1. Darstellung	32
2. Durchführung der Hydrolyseversuche	33
3. Ergebnisse	33
4. Potentiometrische Titration	34
IV. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIFFUSION, ADSORPTION UND QUELLUNG AM AUSTAUSCHER	36
V. DISKUSSION	
1. Der Einfluß der Diffusion auf die Reaktions- geschwindigkeit	42
2. Die Bedeutung des Verteilungskoeffizienten	53
3. Die chemische Reaktion am Austauscher	64
4. Die Katalyse der Rohrzuckerinversion durch Polystyrolsulfonsäure	71
VI. ZUSAMMENFASSUNG	72
VII. LITERATUR	74

I. EINLEITUNG

Ionenaustauscher beschleunigen Reaktionen, die auch in homogener Lösung durch die entsprechenden Gegenionen des Austauschers katalysiert werden. So zeigen Kationenaustauscher in der H-Form Säurekatalyse, Anionenaustauscher in der OH-Form Basenwirkung. Die leichte Abtrennbarkeit des Katalysators und die Möglichkeit der Wiederverwendung werden in der Technik für kontinuierliche Verfahren zu Veresterung, Umesterung oder Verseifung kombiniert.

Kinetische Untersuchungen mit Ionenaustauschern als Katalysatoren wurden vornehmlich an der Esterverseifung und -bildung, an der Rohrzuckerinversion, der Peptidhydrolyse sowie der Spaltung von Diazoessigester durchgeführt. Zusammenfassende Artikel über die Katalyse durch Ionenaustauscher liegen vor von GRIESSBACH (1), HELFFERICH (2), sowie KUNIN und Mc. GARVEY (3). Die beiden letzten Autoren veröffentlichten jährlich einen Überblick über Ionenaustauscher mit einem besonderen Absatz über Katalyse (4-7).

Vergleiche zwischen Reaktionen an Ionenaustauschern und in homogener Lösung, die besonders bei säurekatalysierten Reaktionen durchgeführt wurden, zeigen, daß der Reaktionsverlauf bei Anwendung äquivalenter Säuremengen nicht gleich ist. Es gibt Reaktionen, die - bei gleichen Katalysatorkonzentrationen an H^+ -Ionen- am Austauscher schneller verlaufen, z. B. die Peptidhydrolyse (8), die Spaltung von Diazoessigester (18) oder die Verseifung von Methyl-, Äthyl-, und Butylacetat (9). Dagegen ist die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion (10, 11), der Esterverseifung an anderen Austauschern (12) und in acetonhaltiger Lösung (13) langsamer als in einer äquivalenten Säurelösung. Der Temperaturkoeffizient der katalysierten Reaktion, als scheinbare Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS berechnet, war bei den Ester- und Peptidhydrolysen kaum erniedrigt, bei der Rohrzuckerinversion und der Diazoessigesterspaltung dagegen um einen Betrag von mehreren kcal/Mol (10, 14).

Ein weiterer Unterschied zur Homogenkatalyse zeigte sich in einer veränderten Spezifität gegenüber verschiedenen Substraten. Bei gleichem Austauscher verhielt sich der Faktor, um den die Reaktion an diesem schneller verläuft, für Methyl-, Äthyl-, bzw. Butylacetat wie 1,7 : 2,3 : 9,8 (9). Während Maltose von einem anderen Ionenaustauscher in einer bestimmten Zeit vollständig zu Glukose hydrolysiert wurde, konnte keinerlei Hydrolyse von Glykogen festgestellt werden (15). Präparativer Nutzen aus dieser gesteigerten Spezifität konnte bei der direkten Veresterung von Furfurylalkohol gezogen werden (16), die bei homogener Säurekatalyse nicht gelingt, da Furfurylalkohol hier sofort verharzt.

Beim Versuch die erzielten Ergebnisse unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen, taucht die Schwierigkeit auf, daß die einzelnen Autoren Ionenaustauscher verwendeten, die sich hinsichtlich ihres Gerüsts und ihrer funktionellen Gruppen unterscheiden. In den älteren

Arbeiten - bis etwa 1950 - wurden vornehmlich Phenolharz mit Karboxyl- oder Sulfosäuregruppen benutzt, während später die beständigen Styrolpolymerisate als Katalysatoren herangezogen wurden. Aber auch ähnlich gebaute Kunstharzaustauscher können sich noch in Korngröße und Vernetzungsgrad und damit in ihrer katalytischen Wirksamkeit unterscheiden. Bei den handelsüblichen Produkten Amberlite IR 120, Dowex 50 und Lewatit S 100 handelt es sich jedoch um recht ähnliche Harze, polymerisiert unter einem Zusatz von etwa 10% Divinylbenzol mit annähernd gleichen Kapazitäten und Wassergehalt. Für das abweichende Verhalten von Reaktionen an Ionenaustauschern gegenüber solchen in äquivalenten Säurelösungen werden verschiedene Gründe angegeben, die die Erscheinungen bei der Katalyse durch Ionenaustauscher erklären sollen:

1. Die Diffusion in den Poren erhält Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
2. Es besteht ein Verteilungskoeffizient zwischen Austauscherphase und Lösung.
3. Der Quellungsgrad ist von der Substratkonzentration und der Temperatur abhängig und wirkt sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.
4. Durch die hohe Elektrolytkonzentration in den Poren sind die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer verändert.
5. Wegen der besonderen Struktur des Katalysators muß der Reaktion am Ionenaustauscher ein anderer Übergangszustand zugeordnet werden, als der Reaktion in homogener Lösung

Um den Einfluß der Diffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden besondere Experimente mit verschiedenen Korngrößen und wechselnden Vernetzungsgraden durchgeführt. Von SMITH u. AMUNDSEN (17) und HÄSSLER (14) wurde diese Frage einer eingehenden mathematischen Behandlung unterzogen. Beide Autoren kommen, aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße die einen, aus der scheinbaren Aktivierungsenergie der andere, zu dem Ergebnis, daß die Gesamtgeschwindigkeit von der Nachdiffusion des Substrats beeinflusst wird.

Für die Rohrzuckerhydrolyse kamen MARIANI (19) sowie BODAMER u. KUNIN (11) aus experimentellen Ergebnissen zum gleichen Resultat. Dagegen fanden BERNHARD und HAMMETT (12) für den Fall der Esterhydrolyse an Amberlite IR 120, daß die Diffusion auf keinen Fall geschwindigkeitsbestimmend ist, was man auch den Versuchen von LEVESQUE und CRAIG (20) entnehmen kann, die angeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Kornoberfläche ist.

Den Versuch, die Reaktionen zusammenzufassen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit klein gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit im Korn ist, unternahm HELFFERICH (21). Er fordert ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der Lösung und der Austauscherphase, das sich in seiner Größe und Temperaturabhängigkeit auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit und die scheinbare Aktivierungswärme auswirkt. Eine

Stütze dieser Behauptung ist die Beobachtung, daß die Geschwindigkeit der Esterverseifung am sauren Ionenaustauscher sinkt, wenn in einer 70%igen Acetonlösung gearbeitet wird. Nach DAVIES und THOMAS (22) sinkt dann gleichfalls die Esterkonzentration in der Austauscherphase, da der Ester sich in der acetonreicheren Phase aufhält. Das ist hier die Lösung, weil der Gehalt der Austauscherphase an Aceton wegen der größeren Affinität des Austauschers zu Wasser relativ klein wird. Auch aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge glaubte man, auf eine Anreicherung des Substrats am Katalysator schließen zu können. Effekte der Adsorption müssen ebenfalls in diese Betrachtungsweise einbezogen werden, genauso wie eine Siebwirkung der Kornoberfläche gegenüber sehr großen Molekeln.

Die verwendeten Austauscherharze sind in ihrem Quellungsgrad von eindringenden Substanzen und der Temperatur abhängig. Beide Effekte können sich über den veränderten Porenradius und über veränderte Konzentrationsverhältnisse in der Austauscherphase auf die gemessene RG auswirken. Während über die Abhängigkeit des Quellvolumens von der Konzentration des Gelösten bereits Mitteilungen in der Literatur vorliegen, (23, 24) konnten wir keine Arbeiten finden, die sich mit der Veränderung der Kornabmessungen mit der Temperatur bei vollständiger Quellung befassen. Theoretische Überlegungen (25) deuten darauf hin, daß die Quellung mit steigender Temperatur abnimmt, sodaß auch über diesen Effekt eine Erniedrigung der gemessenen Aktivierungswärme zu erwarten ist. Die Aufnahme organischer Stoffe nimmt bei Kunstharzaustauschern in der Regel mit steigender Vernetzung ab. Es ist deshalb anzunehmen, daß eine Entquellung gleichfalls die Substratkonzentration in den Poren herabsetzt. Wenn die Gesamtgeschwindigkeit proportional der Substratkonzentration in den Poren ist, wird durch eine Abnahme des Quellungsgrades mit steigender Temperatur der Temperaturkoeffizient und die scheinbare Aktivierungswärme der Reaktion am Ionenaustauscher erniedrigt.

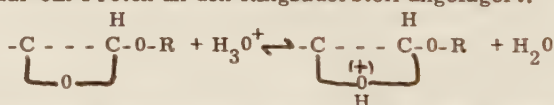
Betrachten wir den Porenhalt als eine homogene Phase, so errechnet sich die Säurekonzentration in den Poren zu rund 5 molar. Da bei einer Reihe von säurekatalysierten Reaktionen- entgegen der idealen Theorie- die Reaktionsgeschwindigkeit nicht direkt proportional der Konzentration der H^+ -Ionen in Lösung ist, besteht die Möglichkeit, daß die Abweichungen vom Verlauf in homogenem Medium auf der besonders hohen Elektrolytkonzentration beruhen. Konzentrierte Säuren sind nach der Hammett'schen "Acidity-Function" bedeutend wirksamer als es der Menge titrierbarer H^+ -Ionen entspricht (26). Nach LEININGER u. KILPATRICK (27) sinkt die Aktivierungswärme der Rohrzuckerinversion mit steigender Säurekonzentration, sodaß diese Deutung für das Verhalten der Reaktion am Ionenaustauscher auch in Betracht gezogen werden muß.

Die restlichen Erklärungen stimmen darin überein, daß der Übergangszustand der vom Ionenaustauscher katalysierten Reaktion gegenüber der Reaktion in Lösung verändert ist. BODAMER u. KUNIN (11) neh-

men als Möglichkeit einen vorgelagerten Adsorptionskomplex an, HASKELL u. HAMMETT (13) glauben, daß bei den beobachteten Effekten der Verlust der inneren Entropie des Esters bei der Bildung des Übergangszustands am Austauscherskelett der bedeutendste Faktor ist, den man für die Änderung der Geschwindigkeit gegenüber der Reaktion in Lösung berücksichtigen muß. F. C. NACHOD (28) hat eine Theorie der Selektivität und Spezifität der Ionenaustauscherkatalyse aufgestellt, in deren Mittelpunkt die Senkung der Aktivierungsenergie der Reaktion am Austauscher steht. Ohne an dieser Stelle zunächst näher auf die geschilderten Deutungen einzugehen, muß gesagt werden, daß eine einheitliche quantitative Theorie der Ionenaustauscherkatalyse nicht vorhanden ist. Ebenso liegen systematische Untersuchungen der einzelnen Möglichkeiten zur Deutung des abweichenden Verhaltens von Austauschern gegenüber der Katalyse in Lösung nicht vor.

Wir wählten zur experimentellen Prüfung der einzelnen Ansichten als Reaktion die Rohrzuckerinversion. Sie ist spezifisch H^+ -Ionen katalysiert, läßt sich relativ leicht verfolgen und ist in homogener Lösung bereits mit einer Genauigkeit vermessen wie keine andere Reaktion.

Nach H. SCHMID (29) wird bei der säurekatalysierten Rohrzuckerinversion primär ein Proton an den Ringsauerstoff angelagert:



"Das entstandene Zuckerkation reagiert mit Wasser, wobei Glucose, Fruktose und ein Hydroniumion entstehen. An diese Folgereaktion schließt sich die Ringbildung der offenen Aldosekette an, die im Vergleich zur Hydrolyse unmeßbar rasch erfolgt".

Die scheinbare Aktivierungswärme der Gesamtreaktion ist nach MOELWYN-HUGHES (30) temperaturabhängig.

Tabelle 1

$t^{\circ}C$	E_A (cal/ mol)
23	25 430
36	24 470
51	22 950

Die bereits über Rohrzuckerinversion am Ionenaustauscher verhandelten Arbeiten (10, 11, 19) widersprechen sich in einigen Punkten. Besonders fällt der Unterschied in der gemessenen Aktivierungswärme auf, die bei MARIANI (10) auf 19 kcal/mol gesenkt ist, bei BODAMER und KUNIN (11) jedoch unverändert gegenüber der reinen Säurekatalyse 25 kcal/mol beträgt. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Korngröße zeigte bei BODAMER u. KUNIN eine direkte Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Kornoberfläche, bei MARIANI nicht. Zur Klärung der Reaktionsbedingungen am Austauscher waren folgende Versuche geplant.

1. Zur Untersuchung der Diffusion sollte die Temperaturabhängigkeit der Reaktion und ihre Abhängigkeit von der Korngröße untersucht,

sowie Versuche zur direkten Messung der Diffusionsgeschwindigkeit unternommen werden.

2. Zur Feststellung eines vorliegenden Verteilungsgleichgewichts zwischen Lösung und Austauscherphase sollten Adsorptionsmessungen des Substrats bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen werden. Außerdem schien es wichtig, in diesem Zusammenhang die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration sowie von der Substratkonzentration zu kennen.
3. Um das Quellungsverhalten des Austauschers zu untersuchen, sollten die Änderungen der Korndurchmesser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden.
4. Den Einfluß hoher örtlicher Säurekonzentrationen wollten wir bei Ausschluß einer Beeinflussung durch Diffusionseffekte an einer löslichen Polystyrolsulfonsäure studieren.

Auf diese Art sollte versucht werden, die vorhandenen Theorien über Ionenaustauscherkatalyse einer experimentellen Prüfung an einer Reaktion und einem Katalysator zu unterziehen.

II. DER VERLAUF DER ROHRZUCKERINVERSION BEI IONENAUSTAUSCHERKATALYSE.

1. Der Katalysator

Als Katalysator benutzten wir LEWATIT S 100, ein sulfuriertes Polystyrolharz der BAYERWERKE Leverkusen 1) in Kugelform. Nach Angabe der Herstellerfirma entspricht der Vernetzungsgrad einem Zusatz von 8 - 10% Divinylbenzol. Die Korngröße schwankt zwischen 1,5 und 0,3 mm Durchmesser. Der Schwefelgehalt beträgt 15 - 17% der Trockensubstanz. Unter der Annahme, daß jedes Schwefelatom Bestandteil einer Sulfonsäuregruppe ist, errechnet sich hieraus eine Kapazität von 4,7 - 5,3 mval/g Trockensubstanz.

Vor seiner Verwendung wurde der Austauscher in einer Säule mit dem dreifachen Volumen 5% iger Salzsäure in seine saure Form übergeführt. Nach Auswaschen mit der vierfachen Menge Wasser war das Waschwasser chloridfrei. Für die Katalyse bei den Versuchen mußte der verwendete Austauscher noch dreimal regeneriert werden. Die katalytische Wirksamkeit -bezogen auf die austauschbaren Hydroniumionen- blieb hierbei innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Der Feuchtigkeitsgehalt des gequollenen Austauschers ist eine nur ungenau bestimmbare Größe. Sie schwankt einerseits wegen der Unmöglichkeit ein vollkommen gequollenes Korn ohne anhaftendes Wasser zu

1) Wir danken den BAYERWERKEN Leverkusen für das uns bereitwillig zur Verfügung gestellte Material.

bekommen, andererseits ist der Endpunkt der Trocknung wegen der großen Affinität des Wassers zu den Sulfosäuregruppen in dem porösen Material und der Möglichkeit einer Abspaltung von Wasser unter der Bildung von Sulfongruppen nach



nicht genau festzulegen. Wir bestimmten das Quellwasser unter folgenden Bedingungen: Das feuchte Harz (ca. 50 g) wurde auf einer Fritte mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, bis aus dem Material innerhalb von 10 sec kein Wassertropfen mehr entwich. Daraufhin wurden die Proben gewogen und über Nacht im Trockenschrank bei 115°C getrocknet. Längere Trockenzeiten ergaben nur noch geringfügige Gewichtsabnahmen, die zum wesentlichen Teil wohl auf der oben angegebenen Sulfonbildung beruhen, wie sich aus anschließenden Bestimmungen der noch verfügbaren H^+ -Ionen durch Titration ergab.

Die Kapazität des Austauschers in Millival pro Gramm bestimmten wir auf folgende Art: Eine abgewogene Probe Harz wurde mit überschüssiger Kochsalzlösung in ein Becherglas gegeben und die freigewordene Säure gegen Phenolphthalein mit 1 normaler Natronlauge titriert. Der Endpunkt war erst erreicht, wenn die Suspension unter ständigem Rühren 5 min lang gefärbt blieb. Bei Beachtung dieser Vorschrift ist der Titrationsfehler nicht größer als $\pm 1\%$.

Die Dichte des gequollenen Harzes ermittelten wir, indem eine abgewogene Menge Harz in einen 100 ml Meßkolben gegeben und mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt wurde. War G_1 das Taragewicht des Gefäßes, G_2 das Gewicht mit Austauscher und G_3 das Gewicht mit Austauscher und Wasser, so betrug die Dichte des gequollenen Katalysators:

$$d_{\text{feucht}} = \frac{G_2 - G_1}{100 - (G_3 - G_2)} \text{ g cm}^{-3}$$

Die Dichte des Wassers nahmen wir mit 1 g cm^{-3} an; ihre Abweichung hiervon bei Zimmertemperatur ist kleiner als die Genauigkeit unserer Messungen.

Bei einer gleichzeitigen Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes wurde die Dichte der Trockensubstanz nach folgendem Ansatz ermittelt:

$$d_{\text{trocken}} = \frac{\text{Gewicht}_{\text{gequoll.}} - \text{Gewicht}_{\text{Quellwasser}}}{\text{Volumen}_{\text{gequoll.}} - \text{Volumen}_{\text{Quellwasser}}} \text{ g cm}^{-3}$$

Aus den so erhaltenen Werten konnten wir die Kapazität der Trockensubstanz, die Säurekonzentration in den Poren und die Anzahl Mol Wasser, die auf ein Mol H^+ -Ionen im gequollenen Austauscher entfallen, berechnen.

Für die Versuche verwendeten wir zwei Proben Lewatit S 100 Le₁ vom August 1955 und Le₂ vom Mai 1956. Aus den folgenden Daten gehen die feinen Unterschiede zwischen ihnen hervor, die für die verschiedene katalytische Aktivität verantwortlich zu machen sind. Zum Vergleich haben wir der Tabelle 2 die Geschwindigkeitskonstanten der durch die beiden Katalysatoren verursachten Rohrzuckerinversion bei 50°C für eine 10%ige Rohrzuckerlösung hinzugefügt.

Tabelle 2

	Le ₁	Le ₂	
% Wasser	48,5	50,3	
mval H^+ /g feucht	2,50	2,42	
Dichte feucht	1,220	1,214	$g \cdot cm^{-3}$
Dichte trocken	1,551	1,552	"
mval H^+ /g trocken	4,85	4,88	
Konzentration H^+	5,15	4,80	$Mol \cdot l^{-1}$
Mol H_2O /Mol H^+	10,8	11,6	
Reakt.konstante k/mval	$13,3 \cdot 10^{-6}$	$18,0 \cdot 10^{-6}$	$min^{-1} \cdot mval^{-1}$

Die Kapazität der Trockensubstanz entspricht dem vom Hersteller genannten Schwefelgehalt. Der Wassergehalt je Mol H^+ -Ionen liegt gleichfalls in dem Bereich, der einem Vernetzungsgrad von 8 - 10 % DVB zukommt. Nach BOYD und SOLDANO (31) beträgt der Wassergehalt eines Harzes je nach Vernetzungsgrad

% DVB	Mol H_2O /Mol H^+
5	14
8	11,8
10	9
16	6,8

Da die Dichte und die Kapazität der Trockensubstanz für beide Austauscherchargen annähernd gleich sind, ist der Unterschied zwischen ihnen, der sich so markant in der um 20 % verschiedenen Geschwindigkeitskonstante zeigt, in dem unterschiedlichen Wassergehalt, verursacht durch einen geringfügig veränderten Vernetzungsgrad, zu suchen. Daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Vernetzung sinkt, war zu erwarten und ist bekannt (11,12).

Verschiedene Autoren verwenden bei ihren Reaktionen lufttrockenen Austauscher. Um hiermit vergleichbare Werte zu erhalten, trockneten wir Lewatit S 100 (Le_2) an der Luft und bestimmten den Wassergehalt. Es zeigte sich, daß dieser von Tag zu Tag (abhängig von Luftfeuchtigkeit und Temperatur) verschieden ist. Wir fanden an aufeinanderfolgenden Tagen aus der Gewichtsveränderung der gleichen Probe einen Wassergehalt von

21,3 19,4 18,8 21,2 % Wasser.

Die Bestimmung des Quellwassers nach der oben angegebenen Methode ergab beim gleichen Harz die Werte:

50,4 50,2 50,3 % Wasser

Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit auf das Gewicht des eingesetzten Harzes zu beziehen, führt besonders bei der Verwendung lufttrockenen Austauschers zu erheblichen Fehlern. Aus diesem Grund haben wir nach jeder Reaktion die Zahl der eingesetzten H^+ -Ionen titrimetrisch bestimmt und die gemessene Geschwindigkeit auf diese Größe bezogen.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße zerlegten wir 1 Liter Le_2 in Fraktionen ähnlicher Korndurchmesser. Da wir die Abmessungen des gequollenen Austauschers in Beziehung zur Geschwindigkeit setzen wollten, wurde das Harz - einer Anregung von DICKEL (32) folgend - unter Wasser gesiebt. Der Siebsatz, bestehend aus den Sieben.

DIN	4	6	8	12	16	20
lichte Maschenweite:	1,5	1,0	0,75	0,5	0,4	0,3 mm

nach DIN 1171 für Deutsche Normengewebe, wurde in einem Plastikbeutel untergebracht, bis obenhin mit Wasser gefüllt und der gequollene Ionenaustauscher in einzelnen Anteilen auf das gröbste Sieb gegeben. Schon beim leichten Schütteln mit der Hand fiel das Harz durch die Maschen. Der Beutel wurde oben verschnürt und auf einer Spezialschüttelmaschine 30 min geschüttelt. Der eingesetzte Austauscher verteilte sich auf die einzelnen Korngrößen etwa in folgendem Verhältnis:

DIN	4 - 6	6 - 8	8 - 12	12 - 16	16 - 20
	2	7	8	2	1 Teile
mittlerer Radius	0,12	0,087	0,067	0,045	0,035 cm

Die einzelnen Kornfraktionen wurden nach dem Sieben nochmal mit Salzsäure regeneriert, da das Metall des Siebgeflechtes zu geringen Teilen in Lösung gegangen war und vom Ionenaustauscher aufgenommen wurde, ein Vorgang der sich selbst beschleunigte.

Um festzustellen, ob die Körner verschiedener Abmessungen untereinander vergleichbare Eigenschaften haben, wurde Feuchtigkeitsgehalt und Kapazität bei drei Kornfraktionen bestimmt.

Tabelle 3

DIN	4 - 6	8 - 12	16 - 20
% Wasser	50,4 50,3	50,3 50,2	51,2 51,7
mval H ⁺ /g fcht.	2,34 2,36	2,44 2,44	2,58 2,50
mval H ⁺ /g tr.	4,67 4,70	4,91 4,89	5,28 5,17

Während der Feuchtigkeitsgehalt nur bei den sehr kleinen Körnern anstieg, zeigte die Kapazität des gequollenen wie auch des entsprechenden trockenen Harzes einen starken Gang, sie stieg mit kleiner werdendem Korndurchmesser. Dieses Ergebnis war uns so auffallend, daß wir mit einem fabrikfrischen Ionenaustauscher Le_3 die gleichen Messungen wiederholten. Es ergaben sich folgende Werte, die den ersten Befund bestätigten. Die Kornfraktion mit einem Durchmesser von mehr als einem Millimeter war hier verschwindend klein.

Tabelle 4

DIN	6 - 8	8 - 12	12 - 16	16 - 20
% H_2O	51,3	51,5	51,5	52,1
mval/g fcht	2,37	2,48	2,54	2,57
d feucht	1,211	1,212	1,214	1,220
d trocken	1,553	1,563	1,575	1,607
mval/g tr.	4,91	5,12	5,24	5,36

Auch hier fanden wir eine starke Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes bei der Fraktion der kleinsten Körner. Der Anstieg der Kapazität der Trockensubstanz steht in Übereinstimmung mit dem Anstieg ihrer Dichte. Aus diesen Ergebnissen muß man entnehmen, daß die einzelnen Fraktionen sich nicht nur in der Korngröße unterscheiden, sondern auch im Feuchtigkeitsgehalt und der Kapazität. Wir vermuten, daß diese Erscheinung bei der Sulfurierung des Polystyrolkorns verursacht wird. Ein kleines Korn wird schneller sulfuriert und kann auch stärker quellen als ein großes.

Es ist bekannt, daß die Sulfurierung aromatischer Stoffe reversibel ist. Wir beachteten deshalb auch die Beständigkeit des Austauschers. Im Verlauf der Reaktion (etwa 8 Std.) wurde die überstehende Lösung saurer, ihr pH wechselte von 6,5 bis etwa 5,0. Diese Erscheinung trat bei höherer Temperatur stärker in Erscheinung. Es stellte sich aber auch heraus, daß der gequollene und verpackte Austauscher im Laufe von zwei Monaten bei der Suspension in Wasser sofort Säure abgab, sodaß der pH der Lösung einen Anfangswert von 5 hatte und im Verlauf der Re-

aktion schnell weiter abnahm. Wir wuschen das Harz daraufhin mit viel Wasser aus. Der so behandelte Katalysator zeigte innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Aktivität wie der frisch regenerierte.

2. Durchführung der Hydrolyserverversuche

Zur Messung des Umsatzes standen grundsätzlich zwei Verfahren zur Verfügung:

- a) Die Bestimmung der bei der Reaktion gebildeten reduzierenden Zucker
- b) Die Beobachtung der optischen Drehung.

Nach der ersten Methode arbeitete MARIANI (10), indem er das bei der Fehlingreaktion ausgefallene Kupfer (I) oxyd nach Auflösen in Salpetersäure jodometrisch bestimmte. Die polarimetrische Methode ergab bei ihm keine reproduzierbaren Werte.

Nach dem zweiten Verfahren arbeiteten BODAMER und KUNIN (11). Sie entnahmen ihre Proben einem 5 l Dreihalskolben mit Rührer, Kühler u. Thermometer, in dem sich die reagierende Lösung befand. Der Umsatz wurde polarimetrisch verfolgt. WADMANN (33) benutzte eine rotierende Polarimeterröhre als Reaktionsgefäß, um so kontinuierlich zu messen und Fehler der Probeentnahme zu vermeiden.

Eigenes Verfahren:

Die polarimetrische Bestimmung des Reaktionsverlaufs der Rohrzuckerinversion, nach der hier gearbeitet werden sollte, ist zwar zeitsparend und genau, jedoch müssen zwei Fehlermöglichkeiten berücksichtigt werden, die von BODAMER u. KUNIN (11) ausser Acht gelassen wurden:

1. Die Mutarotation der Glucose
2. Die Einstellung von Adsorptions- und Quellungsgleichgewichten am Austauscher.

Saccharose reagiert in Gegenwart eines Katalysators mit Wasser unter Bildung je eines Moleküls α -d-Glucose und β -d-Fruktose. Beide zeigen in Wasser Mutarotation. Während die Umwandlungsgeschwindigkeit der Fruktose verhältnismässig schnell ist (34), erfolgt die unkatalysierte Mutarotation der Glucose bei Zimmertemperatur erst in Stunden. Die Mutarotation wird durch Säuren und Basen katalysiert. Sie kann deshalb bei der homogenen H^+ -Ionenkatalyse der Rohrzuckerinversion vernachlässigt werden, da hier die Einstellung des Glucosegleichgewichts schnell gegenüber der Inversionsgeschwindigkeit ist. MOELWYN-HUGHES, (35).

Bei der Katalyse durch Ionenaustauscher ist das nicht der Fall. Genauso wie rohrzuckerspaltende Enzyme HUDSON (36), katalysieren sie die Mutarotation nur wenig oder überhaupt nicht. Nach der Abtrennung vom Austauscher haben wir für eine Zuckerlösung nach 6 stündiger Reaktion

folgende Drehwinkel gemessen:

t min	7	12	17	20	30	45	60	90
α°	11,11	10,73	10,58	10,58	10,53	10,51	10,50	10,50

Der Gang dieser Werte ist in Abb. 1 graphisch dargestellt.

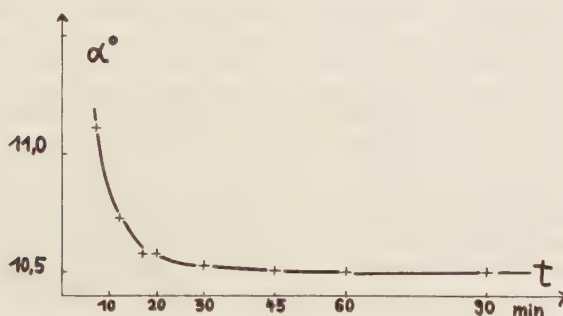


Abb. 1 Die zeitliche Veränderung des Drehwinkels nach Abtrennung vom Katalysator.

BODAMER und KUNIN (11) haben die Einstellung der Mutarotation nicht abgewartet. Sie massen die Drehung so schnell wie möglich nach der Probenentnahme weil sie die fortdauernde Änderung des Drehwinkels für protonenkatalysierte Inversion hielten. Es erwies sich als ausreichend, den endgültigen Drehwinkel 1 1/2 bis 2 Std. nach der Probenentnahme zu messen.

Unsere Versuche zeigten, daß ein strenger Verlauf der Reaktion nach der I. Ordnung sich erst nach etwa drei Stunden einstellte. Wird der verzögerte Beginn der Reaktion I. Ordnung nicht beachtet, so ergeben sich Fehler bis zu 10 %.

Unsere Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

In einem Thermostaten, dessen Temperatur auf $+0,02^\circ\text{C}$ konstant gehalten wurde, befand sich ein 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Kühler u. Thermometer. Dieser Kolben enthielt 500 ml Rohrzuckerlösung. Hatte die Lösung die erforderliche Temperatur, so wurde eine abgewogene Menge feuchtes Ionenaustauscherharz hinzugegeben und sofort mit einer Pipette eine Probe von 20 ml der Mischung entnommen. Der Katalysator wurde durch Filtration von der Lösung getrennt und diese durch Kühlen auf Zimmertemperatur gebracht. Nach etwa 1 1/2 Std. wurde der Drehwinkel mit einem Halbschattenpolarimeter nach Lippich bestimmt.

Um eine Veränderung der Katalysatorkonzentration in der reagierenden Lösung durch die nicht immer aliquote Probenentnahme rechnerisch ausgleichen zu können, wurde die entnommene Austauschermenge durch Titration bestimmt. Die meisten Versuche liefen 8 Stunden, wobei im Abstand von je zwei Stunden fünf Proben entnommen wurden. Am Ende der Versuchszeit wurde die Reaktionslösung vom Katalysator abdekantiert und für diesen die austauschbaren Wasserstoffionen bestimmt.

Die Art des Rührers hatte innerhalb der Fehlergrenzen keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, solange die Katalysatorkörner gleichmäßig in der Lösung verteilt waren. Am besten bewährte sich ein Propellerrührer mit etwa 6 cm Flügellänge und geneigten Flügeln. Bei richtiger Einstellung und Rührgeschwindigkeit schwebte das Austauscherharz gut verteilt in der Lösung und blieb unbeschädigt.

Betrug die Rührgeschwindigkeit 300 U/min, so war der Katalysator gleichmäßig im reagierenden System verteilt. Bei Verminderung der Rührgeschwindigkeit auf 78 U/min sank fast die gesamte Austauschermenge zu Boden, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit um 15 % verringerte. Es kann damit angenommen werden, daß bei ausreichender Rührung die Reaktion im Korn nicht durch die Nachdiffusion zum Korn beeinflusst ist.

Der verwendete Rohrzucker, ein handelsüblicher weißer Kandiszucker in großen Kristallen erwies sich bei seiner Reinheitsprüfung als frei von Invertzucker (Fehlingreaktion negativ, der beobachtete Drehwinkel differierte um 0,3 % vom theoretischen.) Chlorid -, Sulfat -, Erdalkali-, und Schwermetallspuren waren nicht nachzuweisen.

Als Lösungsmittel diente, wenn nicht anders erwähnt, destilliertes Wasser.

Jede entnommene Probe wurde mit einer Glaselektrode auf ihren pH-Wert untersucht. Dieser war bei den ausgewerteten Versuchen nicht kleiner als $\text{pH} = 4$. Unter dieser Bedingung war eine homogen katalysierte Inversion an der Reaktion nie mit einem Betrag von mehr als $1/100$ der Gesamtgeschwindigkeit beteiligt und konnte also vernachlässigt werden.

Fehler:

Da es wegen der langen Dauer eines Versuchs - im Durchschnitt 11 Stunden - nicht möglich war, für jede Versuchsbedingung eine Reihe von Experimenten durchzuführen, um zu einem Mittelwert mit relativ kleiner Fehlerbreite zu kommen, wir uns also in der Mehrzahl der Fälle mit einer Messung begnügen mußten, war es notwendig, den mittleren Fehler einer Einzelmessung einmal unter möglichst durchschnittlichen Bedingungen zu bestimmen. Wir wählten hierzu die Reaktion einer 20% igen Rohrzuckerlösung mit 20 g Katalysator bei 50°C .

No.	$k \cdot 10^6$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{mval}^{-1}$)	f	f^2
30	15,28	$14 \cdot 10^{-2}$	$196 \cdot 10^{-4}$
42	15,25	17 "	289 "
51	15,35	7 "	49 "
53	15,45	3 "	9 "
55	14,87	55 "	3045 "
74	16,30	88 "	7740 "
Mittel:	15,42	Summe:	$11328 \cdot 10^{-4}$

Der mittlere Fehler einer Einzelmessung beträgt

$$f_m = \sqrt{\frac{11328 \times 10^{-4}}{5}} = 43 \times 10^{-2} \quad \text{das sind } 3,1 \%$$

Die oben angeführten Versuche wurden mit vier verschiedenen Rührern, unbenutztem und bis viermal benutztem Ionenaustauscher verschiedenen Feuchtigkeitsgrades durchgeführt. Eine Abhängigkeit von diesen Variablen konnte nicht gefunden werden.

An dieser Stelle muß noch der Einfluß einer fehlerhaft bestimmten Anfangskonzentration auf die spezifische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion besprochen werden.

Für die Ermittlung der Reaktionskonstante ist die Kenntnis des Drehwertes zu Beginn der Reaktion notwendig, aus dem der Enddrehwert berechnet wird, $+66,5^\circ$ zu Beginn entsprechen $-20,1^\circ$ am Ende. Ist nur der Anfangsdrehwert mit einem Fehler von 5 % behaftet, so ändert sich das k für eine Reaktion I. Ordnung um 2,7 % vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeitskonstante graphisch ermittelt wird. Denn die Gerade, die man beim Auftragen von $\log$ Umsatz gegen die Zeit erhält, verläuft dann nicht mehr durch den Nullpunkt.

Die Meßgenauigkeit des verwendeten Polarimeters (Zeiss-Winkel) beträgt $\pm 0,01^\circ$, das sind selbst für die kleinsten Anfangskonzentrationen nie mehr als 0,3 %.

3. Ergebnisse

Der graphisch ermittelte Verlauf der Rohrzuckerinversion am sauren Kationenaustauscher Lewatit S 100 folgt dem Gesetz I. Ordnung. Zu Beginn der Reaktion zeigt sich eine Anlaufperiode, deren Ursache wir nicht eindeutig erkennen konnten. Wegen dieser Erscheinung sind die nach

$$k = \frac{2,3}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad \begin{array}{l} a = \text{Anfangskonzentration} \\ x = \text{Konz des R. Produktes} \end{array}$$

berechneten Geschwindigkeitskonstanten in geringem Maß von der Zeit und dem Umsatz abhängig. Die Halbwertszeitmethode ist bei dieser Reaktion nicht als Nachweis der Reaktionsordnung geeignet, weil die Geschwindigkeitskonstante von der eingesetzten Substratkonzentration abhängig ist. Es besteht jedoch kein Zweifel, daß die Reaktion in Bezug auf den Rohrzucker I. Ordnung ist.

Den relativen Umsatz ermittelten wir aus den gemessenen und berechneten Drehwinkeln:

α_0 = Drehwinkel zu Beginn der Reaktion

$-\beta_0$ = Endwinkel, aus α_0 berechnet

α_t = Winkel zur Zeit t , der Messung

$$\text{zu } \frac{a}{a-x} = \frac{\beta_0 + \alpha_0}{\beta_0 + \alpha_t}$$

Die k -Werte sind zum Vergleich im folgenden stets auf 1 Milliäquivalent H^+ -Ionen des Austauschers bezogen. Bei der titrimetrischen Bestimmung der Milliäquivalente wurden alle austauschbaren Protonen erfaßt. Letztere sind nicht unbedingt mit der Zahl der katalytisch wirksamen Stellen gleichzusetzen, ihnen aber zumindest proportional.

Die Dimension von k ist hier $[\text{min}^{-1}]$. Die spezifische Konstante $k' = k/\text{mval}$ hat dann die Dimension $[\text{min}^{-1} \text{mmol}^{-1}]$.

Als Beispiel für die Auswertung der Meßergebnisse bei einer Reaktion soll die Inversion einer 20%igen Rohrzuckerlösung bei $50,30^\circ\text{C}$ mit 40g feuchtem Ionenaustauscher dienen, die in Tabelle 4 und Abbildung 2 dargestellt ist.

Tabelle 4

1	t (min)	0	60	120	300	420
2	α ($^\circ$)	26,32	23,84	21,75	15,23	11,77
3	$-\beta_0$ ($^\circ$)	7,95				
4	mäq Katalys. entnommen	3,82	4,22	3,23	3,53	-
5	mäq Kat. i. Lsg verblieben					
	a) Soll	95,7	92,2	88,7	85,2	81,7
6	b) Ist	95,7	91,9	87,7	84,5	80,9

Fortsetzung Tabelle 4

7 Differenz	0	-0,3%	-1,2 %	-0,7%	-0,9%
8 $\log \frac{a}{a-x}$	0	0.0332	0.0652	0.1708	0.2399
9 $\log \frac{a}{a-x}$ korr.	0	0.0333	0.0657	0.1720	0.2421
10 $k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	-	12,79	12,57	13,18	13,22

Die Horizontalspalten bedeuten:

1. Zeit in Minuten; von der Katalysatorzugabe gerechnet.
2. Der gemessene Drehwinkel nach der Einstellung der Mutarotation.
3. Der aus dem Anfangswinkel berechnete Enddrehwert.
4. Die jeweils bei der Probenentnahme herausgenommenen Milliäquivalente Katalysator (titrimetrisch H^+).
5. Die in der Lösung verbliebenen Milliäquivalente Katalysator bei vorausgesetzter aliquoter Probenentnahme.
6. Die tatsächlich verbliebene Katalysatormenge; berechnet nach 4).
7. Differenz zwischen 5) und 6) in Prozent.
8. Logarithmus des relativen Umsatzes (experimentell)
9. Logarithmus des Umsatzes, korrigiert auf theoretisch aliquote Entnahme mit den Werten der Spalte 7).
10. Die direkt ermittelte Geschwindigkeitskonstante I. Ordnung.

Der rechnerisch jeweils zwischen $t = 0$ und der Meßzeit ermittelte Wert k schwankt um 5%. Der Logarithmus des relativen Umsatzes gegen die Zeit aufgetragen zeigt, daß ein strenger Verlauf nach der I. Ordnung sich erst nach etwa zwei Stunden einstellt. Die aus dem geradlinigen Teil der Kurve graphisch ermittelte Geschwindigkeitskonstante beträgt

$$k_{\text{graph.}} = \frac{2,3}{t_2 - t_1} \log \frac{\alpha_{t_1} + \beta_0}{\alpha_{t_2} + \beta_0} = 13,58 \cdot 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}.$$

Aus Abbildung 3 wird ersichtlich, daß die Reaktion zwischen einem Umsatz von 15 und 55% nach der I. Ordnung verläuft. Ein Abbiegen der Reaktionsgraden bei höheren Umsätzen, das auf eine Hemmung durch Reaktionsprodukte schließen ließe, war nie festzustellen.

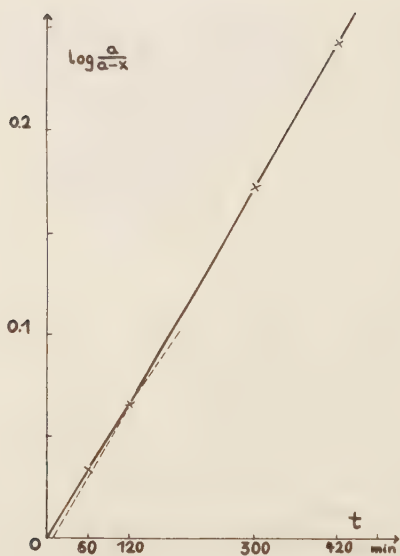
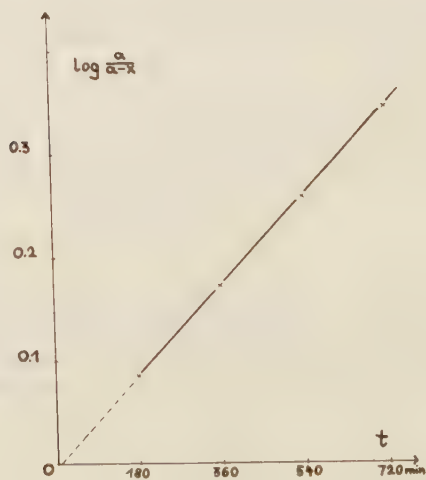


Abb. 2 Inversion einer 20%igen Rohrzuckerlösung bei 50,3°C mit 40g feuchtem Austauscher

Abb. 3 Inversion einer 20%igen Rohrzuckerlösung bei 50,3°C mit 30 g feuchtem Austauscher.



Der Beginn des Verlaufs nach I. Ordnung ist wegen der geringen Zahl von Messungen während eines Versuchs nur sehr grob zu bestimmen. Eine eindeutige Abhängigkeit dieses Zeitpunkts von Katalysatormenge oder Zuckerkonzentration konnte nicht aufgefunden werden. Dagegen scheint sich die Dauer der Anlaufzeit mit steigender Temperatur zu verringern. Diese Beziehung ist jedoch nicht signifikant gesichert.

Anlaufzeit bei 35° : $2,9 + 0,44$ Stunden
 65° : $2,2 + 0,32$ Stunden

Wird als Katalysator lufttrockener Austauscher verwendet, so ist eine solche Verzögerungszeit nicht mehr erkennbar, die Reaktionsgerade weist keinen Knick auf, verläuft aber gleichfalls nicht durch den Nullpunkt. Ein entsprechender Versuch ist in Abb. 4 dargestellt.

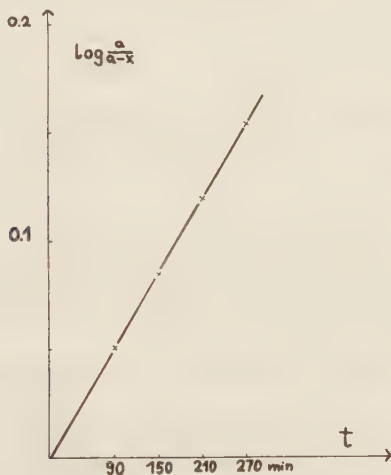


Abb. 4 Inversion einer 20%igen Rohrzuckerlösung bei $50,4^{\circ}\text{C}$ mit 39,68 g lufttrockenem Austauscher

1) Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormenge.

In einer gesonderten Versuchsreihe wurde der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die spezifische Geschwindigkeitskonstante $k' = k/m\text{val}$ untersucht. Für feuchten Austauscher und 20%ige Rohrzuckerlösungen ergeben sich folgende Werte:

g Katalysator	5	20	40	60
$k' \cdot 10^6$	16,90	16,32	15,91	15,55
α_0 (gemessen)	26,65	26,54	26,50	-

α einer 20% igen Rohrzuckerlösung = 26,70° (theoretisch)

Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit pro Milliäquivalent mit steigender Katalysatormenge abnimmt. Der Grund hierfür könnte in einer zunehmenden Vergrößerung des Gesamtvolumens (Verdünnung) durch das am Katalysator haftende Wasser liegen. 40 g Austauscherharz enthalten 18 g Wasser, das sind 3,6 % des Lösungsvolumens. Das Absinken der α_0 -Werte deutet auf eine solche Verdünnung der Rohrzuckerlösung durch anhaftendes Wasser hin, wenn auch ein gewisser Anteil dieser Differenzen vom theoretischen Drehwinkel der mit steigender Katalysatormenge ansteigenden Inversionsgeschwindigkeit selbst zugeschrieben werden muß. Um Klarheit in diese Verhältnisse zu bringen und Vergleichsmöglichkeiten mit Ergebnissen anderer Autoren zu erhalten, benutzten wir in einer weiteren Versuchsreihe lufttrockenen Austauscher mit einem Wassergehalt von 14%.

g lufttrockenes Harz	6,46	12,96	26,01	39,68
entspricht g feucht	10,0	20,0	40,0	60,0
$k' \cdot 10^6$	17,80	17,31	17,42	17,50
α_0 (gemessen)	26,76	27,01	27,26	27,46

Die spezifische Geschwindigkeitskonstanten k' sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich, dagegen steigt der Drehwinkel α_0 mit der Menge an zugesetztem Katalysator an. Der lufttrockene Ionenaustauscher nimmt also bevorzugt Wasser aus der Lösung auf, wodurch die Konzentration des Rohrzuckers in der Lösung erhöht wird.

2) Der Einfluß der Zuckerkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wir führten eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Rohrzuckerkonzentrationen mit gleichbleibenden Austauschermengen durch und kamen zu dem überraschenden Ergebnis, daß die spezifische Anfangsgeschwindigkeit mehr als proportional zur Rohrzuckerkonzentration anstieg (Abb. 5), die k -Werte sich also mit dem Zuckergehalt der Lösung erhöhten (Abb. 6).

% Rohrzucker	5	10	20	30
Konz. " (mol/l)	0,146	0,292	0,584	0,876
$k' \cdot 10^6$	12,5	13,3	15,2	17,6
(RG/mval) 10^6	1,825	3,87	8,90	15,22

Die Temperatur bei diesen Versuchen betrug 50,58°C, als Katalysator diente 20 g feuchter Austauscher. Die Anfangsgeschwindigkeit wurden nach $RG = k' C_{\text{Zucker}}$ berechnet, wobei für die Rohrzuckerkonzentra-

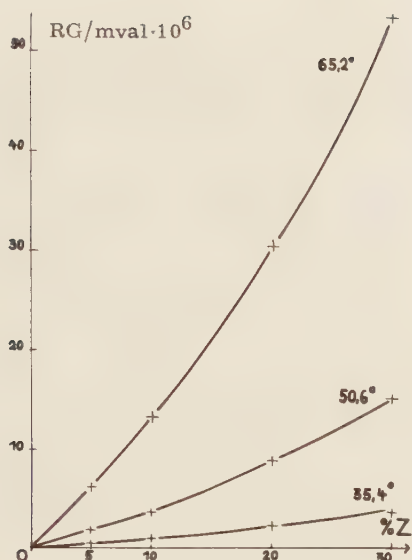
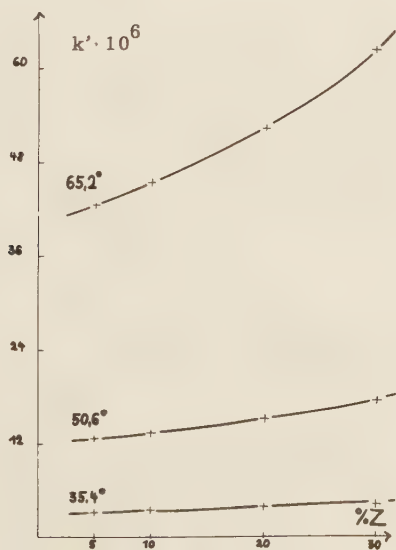


Abb. 5. Die Veränderung der Anfangsgeschwindigkeit mit der Rohrzuckerkonzentration bei verschiedenen Temperaturen.

Abb. 6. Die Veränderung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante mit der Rohrzuckerkonzentration (in Gewichtsprozent) bei verschiedenen Temperaturen.



tion der Anfangswert eingesetzt wurde.

3) Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Wir führten bei 35° und 65° Versuche mit verschiedenen Rohrzuckerkonzentrationen durch. Auch hier steigt die Geschwindigkeitskonstante bei gleichbleibender Austauscherkonzentration mit der Konzentration der Lösung.

% Zucker	5	10	20	25	30	40
k'	3,14	3,44	4,02	4,09	4,22	5,36
35,40° RG/mval	0,459	1,00	2,34	2,97	3,67	5,25
k'	42,6	45,5	52,4		62,8	
65,20° RG/mval	6,22	13,3	30,6		53,8	

Die Geschwindigkeitsangaben sind mit dem Faktor 10^{-6} zu multiplizieren.

Bei allen Temperaturen steigt die Konstante exponentiell mit der Rohrzuckerkonzentration gemäß

$$\Delta \log k' = a \cdot \Delta C_{\text{Rohrzucker}}$$

wie sich aus Abbildung 7 ergibt. Die Größe a , die für die Steigung der Geraden verantwortlich ist, ist innerhalb der Fehlergrenzen von der Temperatur unabhängig. Das bedeutet, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion bzw. ihre scheinbare Aktivierungswärme wiederum innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Rohrzuckerkonzentration der Lösung ist, wie aus der Abbildung 8, bei der $\log k'$ gegen $1/T$ aufgetragen wurde, hervorgeht.

Die Berechnung der scheinbaren Aktivierungswärmen nach der Gleichung:

$$E_A = -4,56 \frac{\log k_1 - \log k_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \text{ (cal/mol)}$$

führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 5
Aktivierungswärmen E_A (cal/mol)

% Zucker	5	10	20	30
Temp °C				
35 - 50	17 850	17 580	17 280	17 340
50 - 65	18 220	18 310	18 380	18 890
35 - 65	18 080	17 880	17 780	18 680

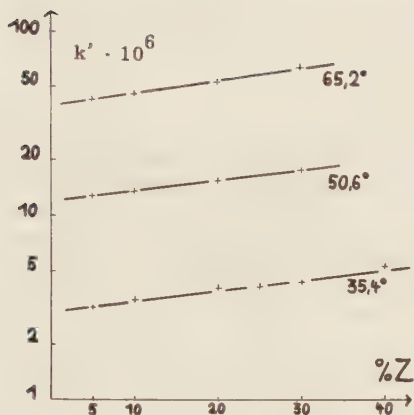
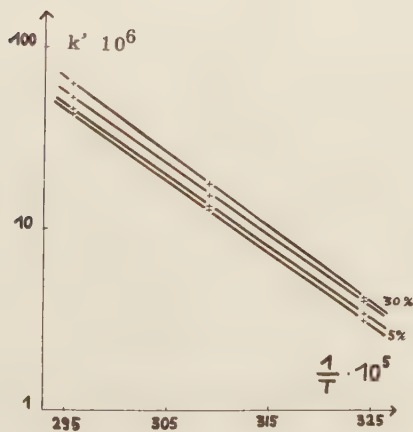


Abb. 7. Die spezifische Geschwindigkeitskonstante im logarithmischen Maßstab gegen die Rohrzuckerkonzentration in Gewichtsprozent aufgetragen.

Abb. 8. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k' im logarithmischen Maßstab.



Der Mittelwert der letzten Horizontalspalte beträgt $18\,100 \pm 200$ cal/mol. Die scheinbare Aktivierungswärme erhöht sich ein wenig mit steigender Temperatur, jedoch nicht signifikant, sodaß eine Schlußfolgerung daraus nicht gezogen werden soll.

4) Hemmungsversuche mit Glucose und Fructose

Um festzustellen, ob das Rohrzuckermolekül mit seinem Glucose- oder Fruktoserest am Austauschermolekül haftet, wie es bei der Invertase aus Hemmungsversuchen angenommen wird (R. KUHN, (37)), führten wir Versuche mit Glucose- und Fruktosezusatz durch. Hierbei lagen d-Glucose und d-Fruktose in ihrer α , β -Gleichgewichtsform vor. Die gemessenen Drehwinkel wurden um den jeweiligen Betrag für den Zusatz korrigiert. Vier Versuche bei verschiedenen Rohrzucker-, Glucose- und Fruktosekonzentrationen ergaben folgende Werte:

Gew. % RZ	C _{RZ}	C _{Zusatz}	Gew. % Zus.	C _{H₂O}	k' 10 ⁶
20	0,584	0,504 Gluc	10	45,2	17,5
10	0,292	0,808 Gluc	16	46,77	16,3
20	0,584	0,555 Fruk	10	45,2	16,95
10	0,292	0,530 Fruk	9,7	48,67	16,29
20	0,584	-	-	48,5	15,2
10	0,292	-	-	52,0	13,3

In allen Fällen wurde die Reaktion durch Zusatz der Spaltprodukte des Rohrzuckers beschleunigt. Da auch bei Vergrößerung der Rohrzuckerkonzentration selbst eine Erhöhung der spezifischen Geschwindigkeit eintrat, eine katalytische Wirkung von Saccharose, Glucose und Fruktose auf die Inversion aber äußerst unwahrscheinlich ist, nahmen wir an, daß Wasser hemmend auf die Reaktion einwirkt. Bei hohen Zuckerkonzentration wird die Wasserkonzentration klein und die Reaktionsgeschwindigkeit größer. Ein Diagramm (Abb. 9), in dem die Geschwindigkeitskonstante gegen die jeweilige Wasserkonzentration aufgetragen ist, rechtfertigt diese Annahme. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen mit Glucose- und Fruktosezusatz entspricht der Geschwindigkeit ohne Zusatz mit gleicher Wasserkonzentration.

5) Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße

Mit je 20 g der auf Seite 11 beschriebenen Korngrößefractionen katalysierten wir 500 ml einer jeweils 10%igen Rohrzuckerlösung bei 35, 50 und 65°C. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k' sind in Tabelle 6 aufgeführt.

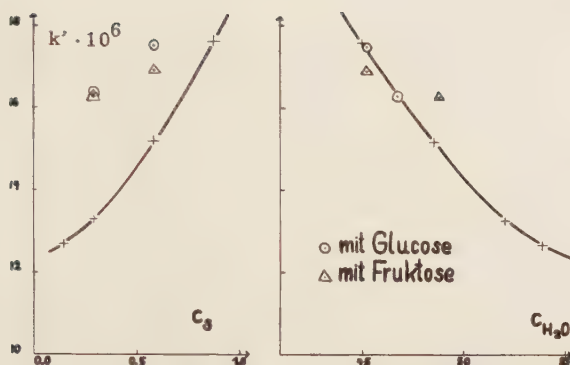


Abb. 9. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit Glucose- und Fruktosezusatz im Vergleich mit Reaktionen gleicher Rohrzucker- bzw. Wasserkonzentration. Konzentrationen in (mol/l).

Tabelle 6

DIN 2F t°C	4 - 6	6 - 8	8 - 12	12 - 16	16 - 20
	0,12	0,087	0,067	0,045	0,035
35,05°	3,97	4,17	4,32	4,54	4,92
50,00	16,45	17,62	18,65	19,90	21,88
65,00	52,3	57,9	602	66,6	74,6

Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k' müssen mit 10^{-6} multipliziert werden und haben die Dimension $[\text{min}^{-1} \text{mmol}^{-1}]$

Der Einfluß der Korngröße auf die Geschwindigkeit ergibt sich aus Abbildung 10; es zeigt sich, daß die Reaktionskonstante mit steigender Korngröße erst stärker, dann schwächer abnimmt. Aus Abbildung 11 wird ersichtlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Reaktion bei den kleinen Körnern stärker als bei den großen ist. In Tabelle 7 sind die scheinbaren Aktivierungswärmen für die einzelnen Korngrößen zusammengestellt.

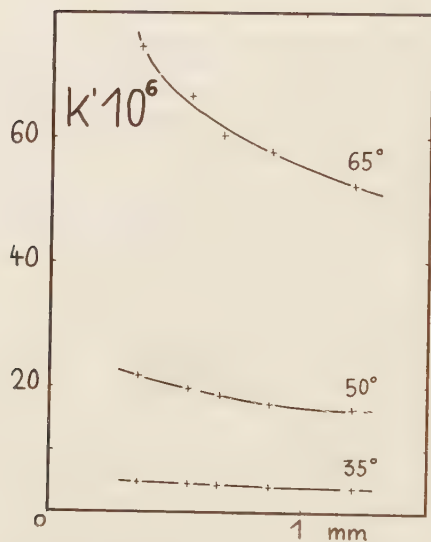


Abb. 10 Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Korndurchmesser

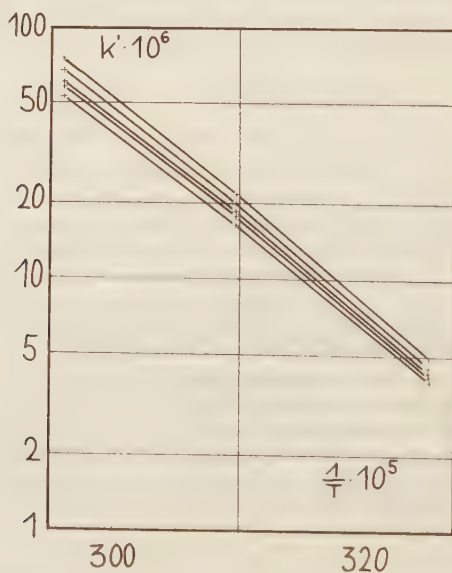


Abb. 11 Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Korngrößen.

Tabelle 7

$\frac{2 \text{ F}}{t^{\circ}\text{C}}$	0,12	0,087	0,067	0,045	0,035 cm
35/50°	18 750	19 030	19310	19 530	19 720
50/65°	16 680	17 150	17 250	17 350	17 720
35/65°	17 770	18 160	18 260	18 350	18 780

Aktivierungswärmen E_A (cal/mol)

Der Gang dieser Werte mit der Temperatur steht im Widerspruch zu den Ergebnissen, die in Tabelle 5 für den Katalysator Le_1 angegeben sind.

Da die Versuche von Tabelle 7, die in Abbildung 11 dargestellt sind, alle mit dem gleichen, unbenutzten Katalysator Le_2 durchgeführt wurden dessen Aktivität wir bei allen Reaktionen mit der gleichen Lauge bestimmten, erscheinen diese Ergebnisse als die genaueren. Die in Tabelle 5 angegebenen Werte ergaben sich aus einer größeren Anzahl Versuchen bei 50°, bei der die gesamte Katalysatormenge mehrmals verwendet wurde. Im Anschluß daran wurden die Geschwindigkeiten bei 35 und 65°C bestimmt. Um zu entscheiden, ob die scheinbare Aktivierungswärme einen Gang mit der Temperatur zeigt oder nicht, führten wir noch zwei weitere Versuche mit Le_2 ($2 \text{ F} = 0,067 \text{ cm}$) durch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8

°C	$k' \cdot 10^6$	E_A (cal/ mol)
25°	1,25	
35	4,32	22 500
50	18,65	19 310
65	60,2	17 250
75,47	130,1	17 140

Die Werte bei 25 und 75°C bestätigten den Abfall der gemessenen Aktivierungswärme mit steigender Temperatur. Der Katalysator Le_1 stand uns zur Wiederholung der Versuche nicht mehr zur Verfügung. Die Abweichungen zwischen beiden Aktivierungswärmen entsprechen einem systematischen Fehler der Geschwindigkeitskonstante k' von Le_1 bei 50° von 6 % , bzw. einer Temperaturdifferenz von 0,5°C.

III. DER VERLAUF DER ROHRZUCKERINVERSION AN POLYSTYROL SULFONSÄURE

Lösliche Polyelektrolyte zeigen das Verhalten von Ionenaustauschern. W. KERN (38) untersuchte die katalytische Wirkung von Polyvinylsulfonsäure (PVS). Er fand, daß PVS als Katalysator der Rohrzuckerinversion die gleiche Wirkung wie eine äquivalentkonzentrierte Schwefelsäure zeigt, entsprechend einer gleichen potentiometrisch ermittelten H^+ -Ionenaktivität für gleichkonzentrierte Lösungen. Einen besonderen Effekt fand KERN (39) bei der Katalyse der Peptidhydrolyse durch PVS. Hier ist die polymere Säure wirksamer als eine äquivalente Salzsäure. Dabei steigt die Geschwindigkeit pro Säureäquivalent mit abnehmender PVS-Konzentration.

Unvernetzte Polystyrolsulfonsäuren (PSS) sind nach R. SIGNER, A. DEMAGISTRI u. C. MÜLLER (40) darstellbar. Ihre katalytische Wirksamkeit, die uns im Vergleich zu den vernetzten Polystyrolsulfonsäuren, den Ionenaustauscherharzen, interessierte, ist noch nicht untersucht worden.

1. Darstellung

Zur Darstellung der PSS hielten wir uns an das von den oben genannten Autoren angegebene Verfahren. Als Ausgangsmaterial benutzten wir Polystyrol LG der BASF¹⁾. Nach Angabe der Hersteller ist dieses Produkt reines Polystyrol mit einem Molekulargewicht von ca. 75 000. Um zu Produkten mit unterschiedlichem Sulfurierungsgrad zu kommen, führten wir zwei Ansätze durch:

PSS I : 65g Polystyrol LG in 350 ml Äthylenchlorid gelöst, wurden zur SO_3 -Dioxan-Anlagerungsverbindung aus 50g Schwefeltrioxyd und 65 ml Dioxan in 350 ml Äthylenchlorid gegeben und 12 Std. bei Zimmertemperatur gehalten. Nach Aufarbeitung erhielten wir eine 0,057 normale Lösung an H^+ -Ionen. Den Sulfurierungsgrad (Mole- SO_3H /Mole Styrol) bestimmten wir zu 0,51. 20 ml der Lösung wurden mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein bis zum Äquivalentpunkt titriert (11,37 ml). Die Lösung des Na-Salzes wurde eingedampft und der Rückstand gewogen. (348,6 mg)

PSS II : Ein höher sulfuriertes Produkt erhielten wir aus 32 g Polystyrol in 350 ml Äthylenchlorid auf die gleiche Menge Sulfurierungsreagens wie bei I. Die Reaktion lief 5 Std. bei 40°C. Die für unsere Versuche verwendete Ausgangslösung war 0,06 normal an H^+ -Ionen; die polymere Säure hatte einen Mittleren Sulfurierungsgrad von 0,76.

1) Wir danken der BASF für das uns zur Verfügung gestellte Material.

2. Durchführung der Versuche

Die Reaktion führten wir in der auf S. 13 beschriebenen Apperatur durch. Vor Reaktionsbeginn erwärmten wir 380 ml der Rohrzuckerlösung auf die Versuchstemperatur. Dann fügten wir 100 ml PSS-Lösung hinzu, füllten auf 500 ml auf, entnahmen die erste Probe und gaben die Lösung in den Reaktionskolben. Die im Verlauf der Reaktion entnommenen Proben pipettierten wir zu einer abgemessenen Menge verd. Natronlauge und unterbrachen dadurch die Reaktion. Der Umsatz wurde polarimetrisch verfolgt.

3. Ergebnisse

Nach einer kurzen Anlaufzeit (ca. 20 min), die der Zeit zur Erwärmung der Reaktionslösung auf die Versuchstemperatur entsprach, verlief die Reaktion nach der I. Ordnung.

Eine Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeit von der Säurekonzentration wurde in dem von uns vermessenen Bereich nicht gefunden. Für die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k' , bezogen auf die H^+ -Ionenkonzentration in Mol pro Liter, ergaben sich folgende Werte:

c_{H^+}	0,010	0,015	0,021	0,037	Mol/l
$k' \cdot 10^2$	2,85	2,80	2,85	2,81	

Die hier angeführten Reaktionen wurden mit einer 10%igen Rohrzuckerlösung bei 35° durchgeführt. Die Dimension von k' ist $[\text{min}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}]$. k' unterscheidet sich von k darin, daß es vom Reaktionsvolumen unabhängig ist.

Die Auswirkung des Sulfurierungsgrades auf die katalytische Wirksamkeit der PSS lag innerhalb der Fehlergrenzen unserer Meßgenauigkeit. Sowohl k' als auch E_A waren für die beiden polymeren Säuren nicht signifikant unterschieden.

Tabelle 9

PSS _I		PSS _{II}	
°C	$k' \cdot 10^3$	°C	$k' \cdot 10^2$
25,00	0,673	25,00	0,687
35,21	2,92	35,05	2,80
50,48	20,4	50,28	19,5
E_A 25/35°		26 300 cal/mol	26 520 cal/mol
E_A 35/50°		24 780 "	24 850 "

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der eingesetzten Rohrzuckerkonzentration betrug für PSS_{II} bei 35° :

% Rohrzucker:	5	10	20
$k \cdot 10^2$	:	2,75	2,80
		2,85	2,98

Auch bei der Katalyse durch PSS zeigt sich ein Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten mit der Rohrzuckerkonzentration.

4. potentiometrische Titration

Potentiometrische Titrationsen von polymeren Säuren haben sich nach U. P. STRAUSS u. FUOSS (41) als fruchtbare Information über das Verhalten von Polyelektrolyten erwiesen. So konnte die von W. KERN (42) gefundene Titrationskurve der Polyacrylsäure durch intermolekulare Kraftfelder gedeutet werden. Diese vergrößern sich im Verlauf der Titration wegen der stärkeren Ionisation des Salzes gegenüber der schwachen Säure.

Wir titrierten 100 ml n/100 HCl, PSS_I, PSS_{II} und Äthylbenzolsulfonsäure, dargestellt nach L. SEMPOTOWSKI (43), mit n/10 NaOH und maßen mit einer Glaselektrode den jeweiligen pH-Wert. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 dargestellt.

In Tabelle 10 sind die pH Werte und H^+ -Ionenaktivitäten für n/100 Lösungen den relativen Geschwindigkeitskonstanten der Rohrzuckerinversion k bei 25°C gegenübergestellt. In der letzten Spalte stehen berechnete Geschwindigkeitskonstanten, die der Aktivität der Wasserstoffionen nach zu erwarten wären.

Tabelle 10

	0,01n	pH	a_{H^+}	$k \cdot 10^3$	$k_{\text{ber.}} \cdot 10^3$
HCl		2,00	0,01	8,4	8,4
C ₈ H ₈ SO ₃ H		2,00	0,01	-	8,4
PSS _I		2,31	0,0049	6,7	4,1
PSS _{II}		2,40	0,0040	6,8	3,34

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist für die polymeren Säuren also um den Faktor 1,6 bzw. 2,0 größer als sie der H^+ -Ionenaktivität nach zu erwarten wäre. Den gleichen Effekt, nur weitaus stärker, finden wir beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit am Austauschharz mit der Acidität der überstehenden Lösung.

Als Grund für die verringerte H^+ -Ionenaktivität der PSS-Lösung möchten wir annehmen, daß ein Teil der H^+ -Ionen sich in dem geknäulten Makromolekül befindet, sodaß dort, in der "Polymer-Phase" eine relativ hohe H^+ -Ionenkonzentration herrscht, während die Lösung entsprechend ärmer an Hydroniumionen ist. Wir sind der Meinung, daß auch Polystyrolsulfonsäure praktisch vollkommen dissoziiert ist. Zu



Abb. 12 Titrationskurven von je 100 ml 0,01n Athylbenzolsulfonsäure (o), Salzsäure (+), PSS_I (x), PSS_{II} () gegen $\frac{n}{10}$ Natronlauge

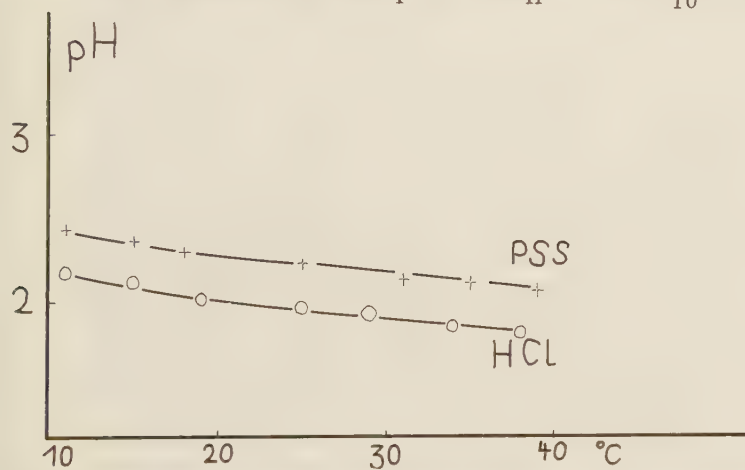


Abb. 13 Temperaturabhängigkeit des mit einer Glaselektrode ermittelten pH-Wertes von 0,01n HCl und PSS-Lösung.

dieser Auffassung führt die anerkannte Erfahrung, daß auch sulfosaure Ionenaustauscher vollkommen dissoziiert sind und die Tatsache, daß die Rohrzuckerinversion an PSS schneller verläuft als es der gemessene H^+ -Ionenaktivität entspricht.

Eine Erniedrigung der scheinbaren Aktivierungswärme war bei der Reaktion an der unvernetzten PSS gegenüber der HCl-Katalyse nicht zu erkennen. Die Werte liegen sogar um 1000 cal/Mol über den von MOELWYN - HUGHES (30) angegebenen. Um festzustellen, ob die H^+ -Aktivität der polymeren Säuren eine andere Temperaturabhängigkeit als die der Salzsäure hat, maßen wir die Acidität von PSS_I im Vergleich zu einer HCl-Lösung über einen Temperaturbereich von 30°C.

Aus Abb. 13 geht hervor, daß die Temperaturabhängigkeit der H^+ -Ionenaktivitäten von n/100 HCl und PSS_I innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind, ihr Gang mit der Temperatur also keinen Anhaltspunkt für die veränderte scheinbare Aktivierungswärme der Reaktion gibt.

IV. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIFFUSION, ADSORPTION UND QUELLUNG AM AUSTAUSCHER

Beobachtungen über das Verhalten von Rohrzucker an Ionenaustauschern in der H-Form, die Aussagen über die Geschwindigkeit der Diffusion und die Stärke der Adsorption machen können, sind wegen der dabei stattfindenden Inversion stark erschwert, wenn nicht unmöglich. Aus diesem Grunde führten wir die notwendigen Untersuchungen mit d-Glucose durch. Diese ist wie Saccharose ein Polyalkohol und Kohlenhydrat. Neben der chemischen Ähnlichkeit zwischen Glucose und Rohrzucker ist aus den auf S. 28 beschriebenen Versuchen mit Glucosezusatz auch eine solche Ähnlichkeit im Verhalten gegenüber Ionenaustauschern zu entnehmen. Aus Messungen der homogenen Rohrzuckerinversion ist bekannt. (ARMSTRONG und CALDWELL, (44) daß die Geschwindigkeitskonstante bei Glucosezusatz ansteigt. Dabei stellte sich heraus, daß die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten bei Glucose- und Fruktosezusatz ihrem Anstieg bei Vergrößerung der Rohrzuckerkonzentration entspricht (CALDWELL 45, ROSANOFF, 46); Rohrzucker kann durch Glucose ersetzt werden, die Geschwindigkeitskonstante bleibt gleich, solange das Wasser-Säure Verhältnis unverändert bleibt. Die gleiche Erscheinung war bei unseren Versuchen zu beobachten. Gilt sie auch für die Austauscherphase, so muß man annehmen, daß zwischen der Lösung im Korn und der überstehenden für Rohrzucker, Glucose und Fruktose der gleiche Verteilungskoeffizient besteht. Diese Forderung ergibt sich auch aus dem Reaktionsverlauf nach erster Ordnung: Die Rohrzuckerinversion in homogener Lösung bei Säurekatalyse und am Austauscher verläuft nach der 1. Ordnung, obwohl sie von der eingesetzten Substratmenge abhängig ist. Das wäre nicht der Fall, wenn in dem Reaktionssystem nicht die äquivalenten Mengen Glucose und Fruktose an die Stelle des hydrolysierten Rohrzuckers träten. Ein Verlauf der Reaktion

am Austauscher nach I. Ordnung tritt also nur ein, wenn Glucose und Fruktose sich in den Poren mit dem gleichen Verteilungskoeffizienten aufhalten wie der Rohrzucker. Wenn ein solcher Verteilungskoeffizient zwischen Austauscherphase und Lösung besteht, ist es sinnvoller, das Eindringen des Gelösten in die Poren als Absorption zu bezeichnen. Auch die Kinetik der Rohrzuckerinversion am Ionenaustauscher gibt keinen Hinweis auf eine Adsorption an die Phasengrenzfläche, wie später ausgeführt werden wird.

Den Verteilungskoeffizienten bestimmten wir für d-Glucose, indem wir den Anteil Glucose errechneten, der sich in der Austauscherphase befindet. Der Quotient aus der Konzentration im Korn (C') bezogen auf das Quellwasservolumen, durch Konzentration der äußeren Lösung (C) ergibt unseren Verteilungskoeffizienten

$$\frac{C'}{C} = \gamma$$

Zu seiner Bestimmung gaben wir eine abgewogene Menge Ionenaustauscher und Glucose in einen 100 ml Meßkolben, füllten mit Wasser auf und bestimmten, nachdem der Kolben bei häufigem Umschütteln 24 Stunden gestanden hatte, den Drehwert der überstehenden Lösung. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 11

I. 5g Austauscher, Glucose, Gesamtvolumen 100 ml, Zimmertemp.
 Volumen der Lösung: 95,83 ml
 Vol. Quellwasser 2,5 ml

1	2	3	4	5	6	7
5	5,00	5,18	4,964	0,036	1,44	0,278
10	9,99	10,35	9,902	0,082	3,28	0,317
20	20,00	20,70	19,857	0,163	6,52	0,315

II. 20g Austauscher, Glucose, Gesamtvolumen 100ml, Zitemp.
 Volumen der Lösung 83,33 ml
 Vol. Quellwasser 10,0 ml

5	5,57	5,57	4,785	0,215	2,15	0,374
15	16,83	17,42	14,52	0,48	4,8	0,275
30	33,69	34,85	29,02	0,98	9,8	0,283

III. 40g Austauscher, Glucose, Gesamtvolumen 100 ml, Zitemp.
 Volumen der Lösung 67,2 ml
 Vol. Quellwasser 20 ml

3	4,04	4,18	2,81	0,19	0,95	0,227
10	13,37	13,82	9,30	0,70	3,50	0,253
20	26,58	27,48	18,47	1,53	7,65	0,278

Die Bedeutung der Spalten:

1. g Glucosezugabe
2. Drehwinkel der überstehenden Lösung
3. Prozentgehalt der überstehenden Lösung
4. Gehalt der überstehenden Lösung an g Glucose
5. Differenz zur eingewogenen Menge. Als im Austauscher befindlich angenommen.
6. Daraus berechneter Prozentgehalt im Quellwasser.
7. Verteilungskoeffizient von Glucose zwischen Austauscher und der damit im Gleichgewicht befindlichen Lösung.

Die Größe γ erwies sich innerhalb der Fehlergrenzen als unabhängig von der Glucosekonzentration. Da wir γ nur indirekt bestimmen konnten, ist dieser Wert mit einem beträchtlichen Fehler behaftet, der auf der Schwierigkeit beruht, ein vollkommen gequollenes Korn ohne anhaftendes Wasser dazustellen. Wenn von den 20 g Quellwasser, das die 40 g Austauscherharz von Versuchsserie III enthalten, 1g nur äußerlich anhaftendes Wasser sind, so ändert sich γ von 0,253 auf 0,217.

Der Versuch, die Menge anhaftenden Wassers durch eine Vergleichsmessung mit einem makromolekularen, optisch aktiven Stoff (lösliche Stärke, Glykogen), der nicht in die Austauscherphase eindringen kann, zu messen, mißlang, da es nicht möglich war, mit den handelsüblichen Produkten eine optisch klare, polarimetrierbare Lösung herzustellen.

Die Geschwindigkeit der Einstellung des Verteilungsgleichgewichts, die mit der Diffusionsgeschwindigkeit des Substrats in den Austauscher identisch ist, war so schnell, daß sie zahlenmäßig nicht zu ermitteln war. Folgende Versuchsanordnung diente uns zu ihrer Untersuchung:

In einem 250 ml Kolben befanden sich 50g gequollenes Ionenaustauscherharz. Zur Zeit $t = 0$ gaben wir 200 ml einer 15%igen Glucoselösung hinzu und rührten die Mischung mit einem Rührer nach Witt stark durch. Nach bestimmten Zeiten entnahmen wir mit einer Pipette eine aliquote Probe, filtrierten vom Harz ab und bestimmten den Drehwinkel.

t in min					
I		II		III	
t	α	t	α	t	α
0	14,52	0	14,48	0	14,48
23	13,93	3	14,01	15	13,94
45	13,94	6	14,04	55	13,94
75	13,93	20	14,01	120	13,90
				200	13,92

$$\bar{\alpha} = \quad 0,302 \quad \quad 0,259 \quad \quad 0,293$$

Bei den drei Versuchen stellte sich der Enddrehwinkel, der den vorher vermessenen Verteilungskoeffizienten entspricht, innerhalb von Minuten ein.

Um festzustellen, wie sich der Verteilungskoeffizient mit der Temperatur ändert, maßen wir den Drehwinkel der überstehenden Lösung von Proben, die auf 50° u. 75° erhitzt wurden und unter häufigem Umschütteln 2 Stunden bei der betreffenden Temperatur gestanden hatten. Der Fehler, der durch Wäge- und Eichfehler, sowie durch verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt des Austauschers verursacht wird, er hätte eine eindeutige Aussage unmöglich gemacht, konnte dadurch vermieden werden, daß wir anschließend den Drehwinkel der gleichen Probe nach Abkühlen bestimmten und mit dem Wert bei erhöhter Temperatur verglichen.

Auch bei diesen Versuchen erwies es sich -nach einer Anzahl Fehlmessungen- als notwendig, die bei erhöhter Temperatur entnommenen und abfiltrierten Proben erst nach 2 Stunden zu messen. In einer langsamen Reaktion verringerte sich der Drehwinkel innerhalb dieser Zeit z. B. von 16.90 auf 16.76°. Mit einer anderen Glucose, Traubenzucker reinst, wasserfrei, p. i. von BAYER, zeigte sich der gleiche Effekt auch ohne Austauscher: Der Drehwinkel einer bei höherer Temperatur im Gleichgewicht befindlich gewesenen Glucoselösung verringert sich in einer Zeitreaktion bis zu einem neuen Gleichgewichtswert. Nach Messungen von MEYER (47) und NELSON u. BREEGLE (48) ist die Gleichgewichtsdrehung von Glucose unabhängig von der Temperatur. Es ist anzunehmen, daß die Veränderung des Mutarotationsgleichgewichts mit der Temperatur durch die Abnahme der Dichte der Lösung so überdeckt wird, daß der Gleichgewichtsdrehwinkel von d-Glucose konstant erscheint.

Dieser an sich unbedeutende Effekt ist für die Auswertung unserer Messungen besonders wichtig, weil der Drehwinkel direkt nach Probenentnahme auf eine Abnahme der Absorption, der Wert nach Einstellung des Gleichgewichts jedoch auf eine Zunahme der Absorption mit steigender Temperatur deutet.

Drehwinkel der auf Zimmertemperatur gebrachten Proben der mit dem Austauscher im Gleichgewicht befindlichen überstehenden Lösung:

- | | |
|------|---|
| I. | 20g gequollener Austauscher, 15g Glucose in 100. ml: |
| | bei 25°C : 16, 72° 50° : 16, 68° |
| II. | 20g gequollener Austauscher, 15g Glucose in 100 ml: |
| | bei 25° : 16, 81° 50° : 16, 76° |
| III. | 40g gequollener Austauscher, 10g Glucose in 100 ml: |
| | 25° : 13, 26° 50° : 13, 1 5° |
| IV. | 40g gequollener Austauscher, 10g Glucose in 100 ml: |
| | 25° : 13, 30° 75° : 13, 13° |

Eine exakte Auswertung der angeführten Meßergebnisse gelingt erst, wenn auch die Änderung des Quellvolumens mit der Temperatur bekannt ist. Wenn auch eine Entquellung mit steigender Temperatur thermodynamisch zu erwarten ist (25), sind doch in der Literatur keine Angaben über die Änderungen der Kornabmessungen gequollener Ionenaustauscher mit veränderter Temperatur zu finden. Eigene Versuche, einzelne Körner auf einem heizbaren Objektisch mit einem Meßokular bei verschiedenen Temperatur zu vermessen, ergaben keine befriedigenden Ergebnisse. Die Körner waren keine idealen Kugeln, sie bewegten sich leicht in dem sie umgebenden Lösungsmittel und zeigten selbst für gleiche Temperaturen verschiedene Durchmesser. Wir mußten deshalb die Messungen statistisch, an einer größeren Menge Harz vornehmen.

In einem 100ml Meßkolben mit einem von 0 - 10 ml graduierten, engen Füllstutzen gaben wir bis zur Marke 0,85 ml Austauscher, d. h. ein Schüttvolumen von ca 100 ml, während das Wasser darüber bei 2,05 ml stand. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, daß keine Luftblasen in den Kolben hineinkamen. Das erreichten wir durch Einfüllen des Austauschers unter Wasser. Das Wasser mußte ausgekocht sein, der Austauscher unter Wasser im Vakuum "entlüftet". Der Wasserspiegel des so gefüllten Kolbens durfte sich beim Anlegen eines Vakuums nicht heben. Nun stellten wir das Gefäß in ein auf 75°C gehaltenes Wasserbad. Nach 1 1/2 Stunden blieb der obere Wasserspiegel bei 4,23 ml stehen, während der Meniskus des Harzes auf 1,00 stieg. Beim Abkühlen und Wiedererhitzen stellten sich erneut die angegebenen Werte ein. Der Gesamtinhalt dehnte sich also um 2,18 %, der Austauscher um 0,25 % aus. War der Kolben nur zur Hälfte, mit einem Schüttvolumen von ca. 50ml Austauscher gefüllt, so stieg der Wasserspiegel beim Erhitzen von 25° auf 75° um 2,25 ml, während sich reines Wasser um 2,20 ml ausdehnte.

Nach M. THIESSEN (49) beträgt der Dichteunterschied zwischen
Wasser von 25° und 75° : 2,18 %
zwischen 25° und 50° : 0,90 %.

Da die Ausdehnung des Gesamtvolumens unabhängig von der in ihr enthaltenen Menge Austauscher war, kann angenommen werden, daß das Harz annähernd den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie Wasser hat.

Wir berechneten die Änderung der Glucosekonzentration in der Austauscherphase mit der Temperatur unter folgenden Bedingungen und Voraussetzungen:

1. Austauscherharz, Wasser, Glucoselösung und Quellwasser haben innerhalb unserer Meßgenauigkeit den gleichen Ausdehnungskoeffizienten.
2. Die genannten Stoffe dehnen sich beim Erhitzen von Zimmertemperatur auf 50° um 1%, auf 75° um 2,2% aus.
3. Die Korngröße ist unabhängig von der Temperatur.

Auswertung der Versuchsdaten von S. 40

Spalte	I		II		III		IV	
	25°	50°	25°	50°	25°	50°	25°	75°
2	16,72	16,68	16,81	16,76	13,26	13,15	13,30	13,13
3	17,31	17,27	17,40	17,35	13,73	13,61	13,77	1359
4	83,6	84,6	83,6	84,6	67,2	68,2	67,2	69,4
5		83,76		83,76		67,52		68,02
6	10,0	9,94	10,0	9,94	20,0	19,88	20,0	19,73
7	14,470	14,463	14,548	14,531	9,205	9,191	9,245	9,225
8	0,530	0,537	0,452	0,469	0,795	0,809	0,775	0,755
9	5,3	5,4	4,5	4,7	4,0	4,0	3,9	3,8

Die Bedeutung der Spalten:

1. Temperatur, bei der die Probe entnommen wurde
2. Drehwinkel nach Abkühlen und Einstellung des Gleichgewichts
3. Prozentgehalt aus 2) berechnet
4. Volumen der überstehenden Lösung in ml bei der angegebenen Temperatur
5. Volumen der überstehenden Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt.
6. Volumen des Quellwassers bei der angegebenen Temperatur
7. Gehalt der überstehenden Lösung an g Glucose
8. Gehalt des Quellwasservolumens an g Glucose, Differenz von 7) und eingewogener Menge.
9. g Glucose pro ml Quellwasservolumen bei der angegebenen Temperatur.

Es zeigt sich, daß die Konzentration der Glucose in der Austauscherphase innerhalb der Meßgenauigkeit von der Temperatur unabhängig ist.

Wir müssen diesen Ergebnissen noch eine Fehlerbetrachtung anschließen. Dadurch, daß die Messungen für verschiedene Temperatur an gleichen Kolben mit derselben Füllung gemacht wurden, wirken sich Eich-

und Wägefehler nicht wesentlich auf den Temperaturgang der Konzentration in der Austauschephase aus. Der Drehwinkel kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01^\circ$ bestimmt werden. Als wesentliche Fehlerquelle kommt auch hier nur das am Austauscher haftende Wasser, das zum Quellwasser gerechnet wird, in Betracht. Für den Fall des Versuchs III. ergeben sich für 25° und 50° die Konzentrationen 3,48 und 3,61 g/ml (vgl. Spalte 9), wenn 5% des Feuchtigkeitsgehaltes, 1g, nur anhaftendes Wasser sind. Bei den Versuchen III und IV wurde eine Korrektur für die mit der Probe (15 ml) entnommenen Mengen Wasser und Glucose angebracht, bei I. und II wird das Ergebnis durch eine solche Korrektur wegen des größeren Lösungsvolumens nicht beeinflusst.

V. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1. Der Einfluß der Diffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bei der heterogenen Katalyse ist die auftretende Umsatzgeschwindigkeit durch die Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche und die Transportgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer zur bzw. von dieser Grenzfläche weg bedingt.

Für die Rohrzuckerinversion am sauren Ionenaustauscher wurde bisher der Diffusion ein entscheidender Einfluß zugeschrieben. MARIANI (19) nimmt aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße an, daß sich an der Oberfläche des Katalysatorkorns eine kondensierte Schicht konstanter Dicke befindet, durch die die reagierenden Molekeln diffundieren müssen. BODAMER u. KUNIN (11) kommen zu dem Schluß, daß die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, da die Geschwindigkeit stark vom Vernetzungsgrad abhängt.

Da nach unseren Versuchen eine Hemmung der Reaktion auch durch erschwerte Wegdiffusion der Reaktionsprodukte (S. 38) sowie durch nicht ausreichend schnelle Nachdiffusion zum Korn (S. 19) nicht anzunehmen ist, bleibt als einzige Möglichkeit der Beeinflussung der Umsatzgeschwindigkeit durch Diffusion, die Transportgeschwindigkeit des Rohrzuckers in den Poren.

Wenn die Nachdiffusion des Substrats in den Poren nicht mehr ausreichend ist, sinkt die experimentelle Reaktionsgeschwindigkeit und die scheinbare Aktivierungswärme, die Geschwindigkeit wird von der Korngröße abhängig, bleibt aber I. Ordnung, wenn sie vorher so verlief.

Aus einer Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf ein Mol H^+ -Ionen pro Liter, der Rohrzuckerinversion am Austauscher und in homogener Lösung wird klar, daß sowohl die Geschwindigkeit als auch die gemessene Aktivierungswärme der heterogenen Reaktion gegenüber einer homogenen Reaktion mit verdünnter Säure verringert sind.

Ein Vergleich der Geschwindigkeit und Temperaturkoeffizient am Austauscher mit den Größen, die für eine 4n Säure zu erwarten sind, ergibt, daß die Reaktion am heterogenen Katalysator zwar erheblich langsamer abläuft als in homogener Lösung, jedoch mit etwa dem gleichen Temperaturkoeffizienten, der für eine derart hochkonzentrierte Säure zu erwarten ist. In Tabelle 12 haben wir unsere Werte von Le_2 , mittlere Korngröße, auf ein k' mit der Dimension $[\text{min}^{-1} \text{ l mol}^{-1}]$ umgerechnet. Es ist bei einem Reaktionsvolumen $R_v = 0,5 \text{ l}$:

$$\frac{k'}{[\text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}]} = \frac{k'}{[\text{min}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}]} \cdot \frac{0,5 \cdot 1000}{1 \cdot 1000}$$

Diese Geschwindigkeitskonstante k' verglichen wir mit den entsprechenden Werten bei der Katalyse der Rohrzuckerinversion durch verdünnte und konzentriertere Säurelösungen. Die Geschwindigkeiten für 0,1n HCl entnahmen wir der Arbeit von MORAN u. LEWIS (52), die scheinbaren Aktivierungswärmen sind nach MOELWYN -HUGHES (30) eingetragen. Die Werte für die 4n Säure wurden nach Formeln von LEININGER u. KILPATRICK (27) extrapoliert. Diese Autoren bestimmten den Gang der Geschwindigkeitskonstanten k' mit steigender Säurekonzentration für verschiedene Temperaturen.

Tabelle 12

Temperatur		25°	35°	50° C
Le_2	$k \cdot 10^3$	0,625	2,16	9,32
	E_A	22 500	19 300	
0,1n HCl	$k \cdot 10^3$	8,16	33,9	
	E_A	25 430	24 470	22 950
4n HCl	$k \cdot 10^3$	(75)	(259)	
	E_A	(22 700)		

Ein weiterer Abfall der scheinbaren Aktivierungswärme für eine 4n Säure, wie es bei Le_2 gefunden wurde, ist entsprechend dem Gang dieser Größe mit der Temperatur bei allen Säurekonzentrationen zu erwarten.

Da eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Korngröße beobachtet wurde, versuchten wir, den Anteil der Diffusion an der Gesamtgeschwindigkeit zu bestimmen. Die mathematische Behandlung der Diffusionsbeeinflussung einer chemischen Reaktion in Katalysatroporen wurde von WHEELER (50) dargestellt. Der hier wiedergegebene Teil beruht auf folgenden Annahmen:

1. Die Porenstruktur der Katalysatorteilchen ist innerhalb der Teilchen homogen und untereinander gleich.
2. Bei Reaktionen in flüssiger Phase verläuft die Diffusion in den Poren mit dem normalen Diffusionskoeffizienten.

3. Es herrscht ein stationärer Zustand.

4. Die Reaktion ist I. Ordnung.

Die Ableitung für die Konzentrationsverteilung des Substrats in einer Katalysatorpore bei einer Reaktion I. Ordnung begründet sich auf eine Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in Poren:

$$-dV_A = k C_A dS \quad (1)$$

Mit

V_A = Diffusionsgeschwindigkeit des Stoffes A. $[\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}]$

k = "wahre Geschwindigkeitskonstante". Zahl der Mole, die pro cm^2 und sec bei einer bestimmten Konzentration reagieren $[\text{cm} \text{ sec}^{-1}]$

C_A = die Konzentration des Stoffes A am Reaktionsort $[\text{Mol cm}^{-3}]$

dS = ein Flächenelement am Reaktionsort $[\text{cm}^2]$

besagt sie, daß in einem sehr kleinen Porengebiet eine auftretende Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit in die Pore durch die Reaktion an dieser Stelle verursacht wird.

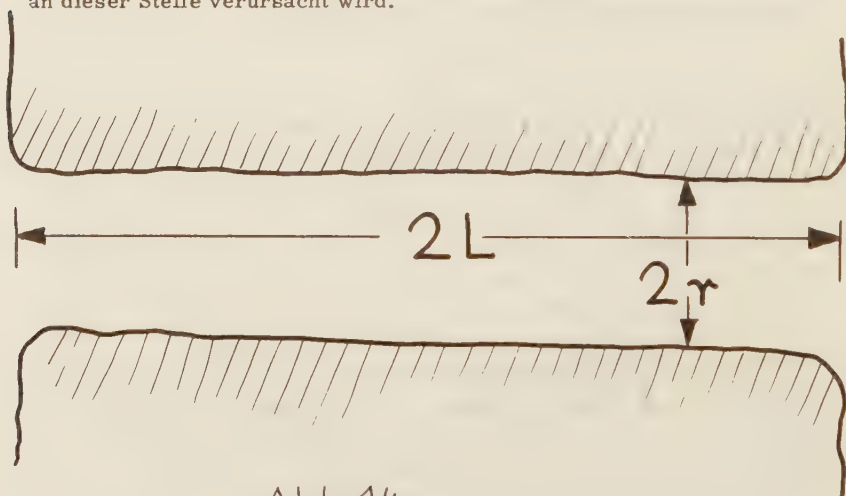


Abb. 14

Abb. 14 Längsschnitt durch eine Katalysatorpore.

Die Diffusionsgeschwindigkeit in einer Halbpore mit der Länge L (cm), dem Radius r (cm) und dem Diffusionskoeffizienten D ($\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) ist nach dem 1. Fick'schen Gesetz:

$$V_A = \frac{dn_A}{dt} = -r^2 \pi D \frac{dC_A}{dx} \quad (2)$$

Dabei ist x der Abstand von der Porenöffnung (cm) und n_A eine Anzahl Moleküle des Stoffes A in (Mol). Differentiation von (2) nach x ergibt:

$$-dV_A = r^2 \pi D \frac{d^2 C_A}{dx^2} dx \quad (3)$$

Mit $dS = 2\pi r dx$ wird aus (1):

$$r^2 \pi D \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 2 r \pi k C_A \quad (4)$$

Mit den Grenzbedingungen $C_A = C_0$, der Außenkonzentration, bei $x = 0$ und $\frac{dC_A}{dx} = 0$ bei $x = L$ (Mitte der Pore) lautet die Lösung von Gleichung (4):

$$\frac{C_A}{C_0} = \frac{\cosh h (1 - \frac{x}{L})}{\cosh(h)}, \text{ wenn } h = L \sqrt{\frac{2k}{rD}} \quad (5)$$

Die in der Zeit dt in die Porenöffnung hineindiffundierende Menge ist gleich der Reaktionsgeschwindigkeit in der Halbpore.

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_{x=0} = r^2 \pi D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} \quad (6)$$

Den Konzentrationsgradienten $\frac{dC_A}{dx}$ erhält man durch Differentiation von (5) zu

$$-\frac{dC_A}{dx} = \frac{h}{2} \frac{C_0}{L} \frac{\sinh h (1 - \frac{x}{L})}{\cosh(h)} \quad (7)$$

seinen Wert für $x = 0$ in (6) eingesetzt ergibt: die Reaktionsgeschwindigkeit für eine Halbpore:

$$RG = \left(\frac{dn}{dt} \right)_{x=0} = r^2 \pi D \frac{h}{L} C_0 \tanh(h) \quad (8)$$

Teilen wir diese Größe durch C_0 , so erhalten wir die Geschwindigkeitskonstante für eine Halbpore:

$$k_{\text{exp}} = \frac{r^2 \pi D}{L} h \tanh(h) \quad (10)$$

Bei ausreichender Nachdiffusion ist

$$k_{\text{max}} = 2 r \pi L k \quad (11)$$

Der jeweilige Nutzungsgrad bei Diffusionseinfluß ergibt sich dann zu

$$f = \frac{k_{\text{exp}}}{k_{\text{max}}} = \frac{1}{h} \tanh(h) \quad (12)$$

Der Nutzungsgrad f oder die relative Eindringtiefe, in der angelsächsischen Literatur als "available surface" bezeichnet, gibt den Bruchteil der erreichbaren Geschwindigkeitskonstanten an, auf den die Diffusion die experimentelle Geschwindigkeitskonstante gesenkt hat.

Es lassen sich nun drei typische Gebiete für das Reaktionsverhalten an porösen Katalysatoren unterscheiden:

1. Wenn $h < 0,2$ ist, wird $\tanh(h) = h$. dann ist $f = 1$ und die gemessene Geschwindigkeitskonstante entspricht der größtmöglichen, weil die Diffusion keinen Einfluß auf die Reaktion ausübt.
2. Wenn $h > 2$ ist, wird $\tanh(h) = 1$. f wird umgekehrt proportional h und $k_{\text{exp.}} \propto \sqrt{k}$. Die scheinbare Aktivierungsenergie ist dann auf die Hälfte gesenkt und die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Korngröße stark abhängig: Starker Diffusionseinfluß.
3. h liegt zwischen 0,2 und 2. Dieses Gebiet zwischen 1) u. 2) ist dadurch gekennzeichnet, daß die scheinbare Aktivierungsenergie mit steigendem h sinkt, während gleichzeitig die Abhängigkeit von der Korngröße wächst: Mittlerer Diffusionseinfluß.

Es muß bei dieser Behandlung festgestellt werden, daß unter der Annahme, die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion in den Poren sei die gleiche wie bei homogener Säurekatalyse und die Kornstruktur für alle Korngrößen sei gleich, aus unseren Versuchen auf eine Diffusion geschlossen werden muß. Nur so kann man dann die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit der Rohrzuckerinversion am Ionenaustauscher und Ihre Verminderung mit der Korngröße verstehen. Ob unsere Reaktion auch quantitativ den Ergebnissen der Theorie für Reaktionen an porösen Katalysatoren entspricht, soll folgender Vergleich zeigen.

Der Einfluß der Diffusion auf die Reaktion ist am klarsten aus der GröÙe f , dem Nutzungsgrad des Katalysators zu ersehen. Zu seiner Berechnung nach Gleichung (12) benötigen wir h . h bzw. f lassen sich aus verschiedenen kinetischen Ergebnissen berechnen:

1. Aus der Reaktionsverlangsamung gegenüber der homogenen Säurekatalyse. Aus Tabelle 12 ergibt sich, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion am Austauschbezug bezogen auf eine "1 molare H^+ Ionenaustauscherlösung" um den Faktor 0,08 kleiner ist, als es der für die Katalyse durch 0,1 n HCl, bzw. um den Faktor 0,001 für eine 5normale HCl entspricht. Auch bei Berücksichtigung des Verteilungskoeffizienten $\gamma = 0,3$ (Vgl. S. 37) beträgt k' nur 1/3 oder im Vergleich zur Acidität des Porenhaltendes sogar weniger als 1/30 der Geschwindigkeitskonstanten in homogener Lösung. Wenn wir diesen Effekt auf die Diffusion zurückführen wollen, ist $f < 0,3$ und danach $h > 3$. Das entspricht einem starken Diffusionseinfluß.

2. Bestimmung von f bzw. h aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Die scheinbare Aktivierungsenergie sinkt bei

unserer Reaktion mit steigender Temperatur von 22 500 auf 17 000 cal/mol. Derart niedrige Werte wurden bei der Rohrzuckerinversion in homogener Lösung nicht beobachtet. Sie scheinen uns aber aus einer Extrapolation der Werte von LEININGER und KILPATRICK (27) auf die Acidität des Porenhalts ($\sim 4n$) als durchaus plausibel. Daraus ergibt sich, daß die scheinbare Aktivierungsenergie der Rohrzuckerinversion am Ionenaustauscher nicht durch einen Diffusionseinfluß gesenkt ist, $f = 1$, keine Diffusion.

3) Die Bestimmung von f bzw. h aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße.

Die Ableitung bei WHEELER führt schließlich zu einem Ausdruck für statische Systeme:

$$h \tanh(h) = \frac{a^2}{18 D} k_{\text{exp}} \frac{1}{S_B V_g} \quad (13)$$

$$\text{worin } h = \frac{a}{3} \sqrt{\frac{k}{r D}} \text{ ist.}$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} a &= \text{Korndurchmesser in cm} \\ S_B &= g \text{ Katalysator pro Reaktionsvolumen } [g \text{ cm}^{-3}] \\ V_g &= \text{Porenvolumen pro Gramm Katalysator } [\text{cm}^3 \cdot g^{-1}] \end{aligned}$$

Für h sehr klein geht Gleichung (13) über in

$$k_{\text{exp}} = k S_g S_B, \quad \text{da } r = \frac{2 V_g}{S_g}$$

wobei S_g die innere Oberfläche des Katalysators pro Gramm ist. k_{exp} steht mit dem bei unseren Versuchen ermittelten k' in folgender Beziehung:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k'}{60} \cdot \frac{\text{mval}}{g} \cdot \frac{1}{S_g} \cdot Rv$$

Rv = Reaktionsvolumen in cm^3 . Der Faktor $1/60$ dient zur Umrechnung von min^{-1} auf sec^{-1} . k_{exp} ist also unter gleichen Reaktionsbedingungen proportional k' . Der Proportionalitätsfaktor sei P . Dann ist Gleichung (13) mit eingesetztem h :

$$\frac{a}{3} \sqrt{\frac{k}{r D}} \tanh\left(\frac{a}{3} \sqrt{\frac{k}{r D}}\right) = \frac{a^2}{18 D} P \cdot k' \frac{1}{S_B V_g} \quad (14)$$

setzen wir zur Vereinfachung

$$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{k}{r D}} = y \quad \text{und} \quad \frac{1}{6 D} P \frac{1}{S_B V_g} \sqrt{\frac{r D}{k}} = B$$

so wird aus (14):

$$\tanh (a \cdot y) = a \cdot k' \cdot B. \quad (14a)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir h aus dem Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten bei zwei Korngrößen errechnen. Es gilt dann

$$\frac{\tanh (a_1 y)}{\tanh (a_2 y)} = \frac{a_1 k'_1}{a_2 k'_2}$$

Wenn bei 50°C für $a_1 = 0,12 \text{ cm} : k'_1 = 16,45 \cdot 10^{-6}$
und $a_2 = 0,035 \text{ cm} : k'_2 = 21,9 \cdot 10^{-6} [\text{min}^{-1} \text{mval}^{-1}]$,

so ist das Verhältnis

$$\frac{\tanh (0,12 \cdot y)}{\tanh (0,035 \cdot y)} = \frac{1,97}{0,765} = 2,58.$$

Mit beliebig angenommenen Werten für y berechnet sich der Quotient mit

$$\begin{aligned} y = 8 & : 2,73 \\ y = 9 & : 2,61 \\ y = 10 & : 2,48 \\ y = 9,1 & : 2,59 \\ \underline{\underline{y = 9,1 : 2,59}} \end{aligned}$$

wenn die $\tanh (h)$ Werte aus der Tabelle von HAYASHI (51) entnommen werden. Der Wert für $y = 9,1$ liegt dem experimentellen am nächsten. Hiermit wird

$$\begin{aligned} h \text{ für große Kugeln } (a = 0,12 \text{ cm}) &= 1,092 \\ \text{für kleinste Kugeln } (a = 0,035 \text{ cm}) &= 0,318. \end{aligned}$$

In Tabelle 13 sind die Werte für h , f und y für die kleinsten und größten Katalysatorteilchen, errechnet aus dem Verhältnis ihrer Geschwindigkeiten k' bei 35, 50, und 65°C angegeben.

Tabelle 13

	35°		50°		65°	
a	0,035	0,12	0,035	0,12	0,035	0,12
h	0,269	0,925	0,318	1,092	0,371	1,272
f	0,978	0,787	0,965	0,728	0,955	0,672
y	7,7		9,1		10,6	

Für große Kugeln hat danach die Diffusion die Umsatzgeschwindigkeit auf etwa 3/4 ihres Maximalwertes gesenkt, während bei kleinsten Kugeln nur ein sehr geringer Diffusionseinfluß erkennbar ist. In Abb. 15 ist der berechnete und gemessene Gang der Geschwindigkeitskonstanten k' gegen die Korngröße aufgetragen.

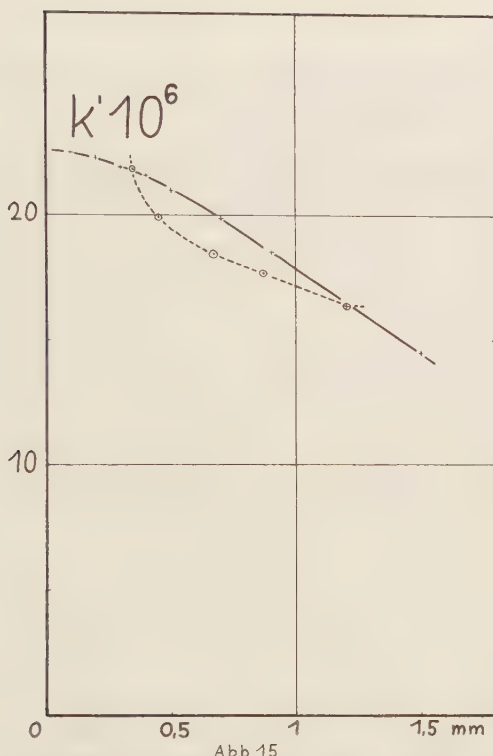


Abb. 15 Beobachteter (gestrichelt) und theoretischer Gang der Geschwindigkeitskonstante k' mit veränderter Korngröße. Die experimentellen Werte entsprechen den Reaktionen bei 50°C .

Wir berechneten den theoretischen Gang von k' , für die Reaktion bei 50° , indem wir zunächst den Faktor B durch Einsetzen bekannter Größen in die Beziehung (14a)

$$\tanh(a_1 y) = a_1 B k'_1 \quad (14a)$$

errechneten und dann mit gleichbleibendem y und B die Größe a variierten.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit denen der Theorie zeigt keine sinnvolle Übereinstimmung. Aus der graphischen Darstellung ergibt sich, daß der Gang der Geschwindigkeitskonstanten mit veränderter Korndurchmesser nicht durch die Diffusion allein erklärt werden kann. Die WHEELER'sche Voraussetzung, daß die Katalysatorstruktur homogen sein muß, ist wohl für unsere Versuche nicht erfüllt. Denn Kapazität und Feuchtigkeitsgehalt erwiesen sich bei unseren Untersuchungen als von der Korngröße abhängig.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion am Austauscher entspricht im Hinblick auf die Abhängigkeit von der Korngröße nicht der Theorie für Reaktionen an porösen Katalysatoren.

Wenn die Umsatzgeschwindigkeit am Ionenaustauscher von der Diffusion beeinflusst sein soll, müssen die Größen y , h und k' einen entsprechenden Gang mit der Temperatur zeigen.

Die Änderung von y mit der Temperatur hängt ab von den Temperaturkoeffizienten von k und D . Beide sind in einer e -Funktion von der Temperatur abhängig:

$$k_2 = k_1 \cdot e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} ; D_2 = D_1 \cdot e^{\frac{E_D}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Dann ist:

$$\frac{1}{3} \sqrt{\frac{k_2}{r D_2}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{k_1}{r D_1}} \cdot \frac{e^{\frac{E_A}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}}{e^{\frac{E_D}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}}$$

und

$$\frac{E_A + E_D}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (15)$$

$$y_2 = y_1 \cdot e$$

Setzen wir für $E_A = 18\,000$ cal/mol, den Mittelwert der Aktivierungswärme zwischen 35 und 65° , der auch für eine $4n$ Säure am wahrscheinlichsten ist, und für $E_D = 4\,000$ cal/Mol den üblichen Wert für die Diffusion, so beträgt y_2

Temperatur	y_2 berechnet	y_2 beobachtet (Tab. 13)
35°	3,8	7,7
50°	9,1	9,1
65°	16,6	10,6

wenn wir für das y_1 in Gleichung (15) den beobachteten Wert von 50° einsetzen. Auch hier finden wir keine sinnvolle Übereinstimmung von Theorie und Experiment: Die Größe y ändert sich weniger als es erwartet werden muß, wenn k und D die gleichen Aktivierungswärmen wie in Lösung haben.

Auch $h = a \cdot y$ ändert sich entsprechend Gleichung (15) mit der Temperatur, da die Änderung des Korndurchmessers (a) mit der Temperatur zu vernachlässigen ist. Berechnen wir $E_A + E_D$ nach

$$E_A + E_D = 2 \cdot R \cdot 2,3 \cdot \frac{\log h_2 - \log h_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

so ist mit den Werten von h bei 35 und 65°C aus Tabelle 13:

$$E_A + E_D = 4\,418 \text{ cal / Mol}$$

Dieser Wert ist so niedrig, daß danach E_A , die scheinbare Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion im Austauscher, annähernd Null sein müßte, wenn für E_D 3-5 kcal/Mol angenommen werden.

Fassen wir zusammen:

Die Anwendung der Theorie von Diffusion und Reaktion an porösen Katalysatoren auf die experimentellen Ergebnisse der Rohrzuckerinversion an H^+ -Ionenaustauschern zeigt keine sinnvolle Übereinstimmung. Die verringerte Geschwindigkeit am heterogenen Katalysator gegenüber einer an H^+ -Ionen äquivalenten Rohrzuckerlösung und die Abnahme der Geschwindigkeit mit größer werdendem Korndurchmesser deuten zwar auf einen gewissen Diffusionseinfluß, jedoch in verschieden starkem Maß. So kann der Diffusionseinfluß, der sich aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße ergibt, nicht die gegenüber der Reaktion in Lösung verringerte Geschwindigkeitskonstante erklären.

Ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist so gering, daß sich für die Arrhenius'sche Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion am Katalysator ein Wert von annähernd Null ergibt. Die am Austauscher gemessene Aktivierungswärme ist gegenüber der einer für 4n Säure zu erwartenden nicht gesenkt, was gegen einen Diffusionseinfluß spricht.

Ein weiteres Argument gegen die Beeinflussung der chemischen Reaktion durch die Nachdiffusion in den Poren ist die Tatsache, daß die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Rohrzuckerkonzentration bei allen Temperaturen gleich, die Größe a also temperaturunabhängig ist. Wie später gezeigt wird, trifft das auch für die Reaktion in homogener Lösung zu, bei der die Diffusion sicher keine Rolle spielt. Nehmen wir an, daß auch die chemische Reaktion in den Poren in ihrer Abhängigkeit von der Rohrzuckerkonzentration keinen Temperaturgang zeigt, so ist die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion am Ionenaustauscher von der Diffusion unbeeinflusst, da mit steigendem Diffusionseinfluß die Gesamtgeschwindigkeit immer weniger von der Konstante der chemischen Reaktion abhängt, bis sie für starken Diffusionseinfluß proportional $\sqrt{k}$ wird. Die Größe a von Seite 26 muß also bei der Reaktion am Austauscher mit steigender Temperatur absinken, wenn die Gesamtgeschwindigkeit in steigendem Maß von der Diffusion beeinflusst wird. Das ist aber nicht der Fall, wie sich aus Abb. 7 ergibt.

Wir sind der Ansicht, daß die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion bei der Katalyse durch den Ionenaustauscher Lewatit S 100 in der H -Form in dem von uns untersuchten Temperaturbereich nicht von einer Nachdiffusion des Rohrzuckers in den Poren beeinflusst wird. Ob dabei die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Korngröße durch eine unterschiedliche Kornstruktur der einzelnen Korngrößefractionen oder durch eine ungleichmäßige Verteilung des Substrats in den

Poren verursacht wird, läßt sich aus unseren Messungen nicht entnehmen. Nimmt man einen Konzentrationsgradienten des Substrats in der Pore an, wie es in Abbildung 16 dargestellt ist, so ergibt sich zwanglos eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Korngröße, da kleine Körner entsprechend ihrer größeren Oberfläche pro Gramm Katalysator eine größere Anzahl Porenöffnungen haben, die wegen der dort herrschenden höheren Substratkonzentration katalytisch besonders wirksam sind. Auch BERNHARD u. HAMMETT (12) sind der Meinung, daß die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse am sauren Ionenaustauscher auf keinen Fall von der Diffusion bestimmt wird, obwohl sie eine Änderung der Geschwindigkeit mit der Korngröße finden.

Daß die Diffusion der entscheidende oder geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Rohrzuckerinversion am Austauscher, wie MARIANI (19) sowie BODAMER u. KUNIN (10) angeben, nicht sein kann, ergibt sich aus der von diesen Autoren gemessenen Aktivierungswärme:

E_A : MARIANI	19 600 cal/mol (Amberlite IR 100)
Bodamer u. KUNIN	25 000 " (Amberlite IR 120)

Der Temperaturkoeffizient einer nur diffusionsbestimmten Reaktion liegt bei 3 - 5 kcal/Mol.

MARIANI (19), der die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Korngröße bei verschiedenen Temperaturen ermittelte, fand keine Änderung der scheinbaren Aktivierungswärme mit veränderter Korngröße. Dieses Ergebnis spricht gleichfalls gegen den Einfluß einer Nachdiffusion in den Poren bei der Rohrzuckerinversion am Ionenaustauscher.

Unsere Untersuchungen bestätigen die Ansicht HELFERICHS (2) daß bei Reaktionen, deren Halbwertszeiten in der Größenordnung von Stunden liegen, die Geschwindigkeit der heterogenen Katalyse durch die chemische Reaktion am Austauscher bestimmt wird, die im Vergleich zur Diffusion langsam verläuft.

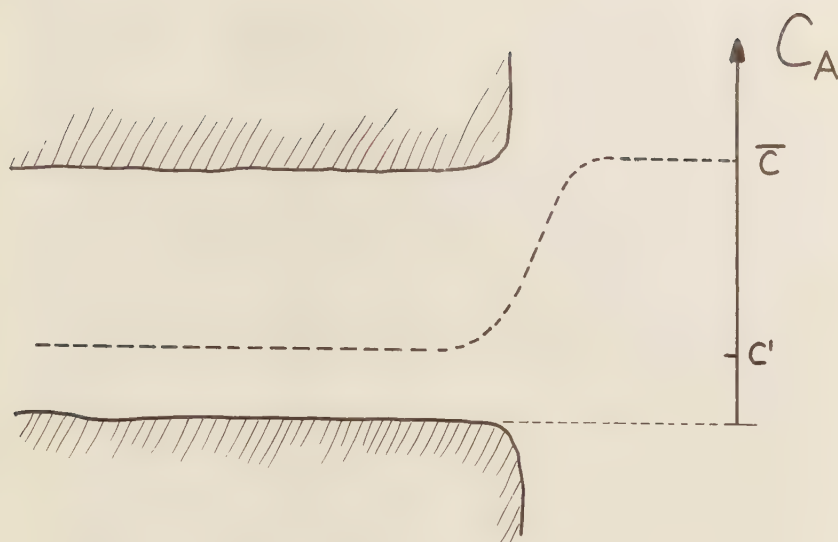


Abb. 16

Abb. 16 Zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße (Siehe Text)

2. Die Bedeutung des Verteilungskoeffizienten für die Reaktion am Ionenaustauscher

Bei einer Reaktion, die in einem abgeschlossenen Raum an einem heterogenen Katalysator nach der I. Ordnung über einen größeren Umsatzbereich verläuft, muß die Konzentration des Substrats am Katalysator proportional zur Konzentration im übrigen Reaktionsraum sein, wenn die chemische Reaktion an der Grenzfläche die Geschwindigkeit bestimmt. Findet dagegen eine echte Adsorption mit einer Sättigung des Katalysators bei höheren Substratkonzentrationen statt, wie es die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme

$$\frac{x}{m} = A \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

$\frac{x}{m}$ = adsorbierte Menge pro Gramm Adsorbens

C = Konzentration der Lösung im Gleichgewicht

beschreibt, wenn $n > 1$ ist, so verläuft die Reaktion bei hohen Substratkonzentrationen im Sättigungsgebiet des Katalysators zunächst nach der O. Ordnung, dann mit einem gebrochenen Exponenten und erst gegen Ende nach der I. Ordnung. Ein Verlauf nach der I. Ordnung erfolgt also nur, wenn bei einer Adsorption nach der Freundlich'schen Isotherme die adsorbierte Menge direkt proportional zur Aussenkonzentration, also $n = 1$ ist. Dann wird der Proportionalitätsfaktor A zum Verteilungskoeffizienten und wir können den Vorgang auch als Absorption in der Katalysatorphase bezeichnen. Ein konzentrationsunabhängiger Verteilungskoeffizient muß für unsere Reaktion, die I. Ordnung ist, gefordert werden.

Die Aufnahme neutraler oder schwach saurer Moleküle von Kationenaustauschern in der H-Form wurde bereits mehrfach untersucht. WHEATON u. BAUMANN (54) fanden nach einer Arbeit, die uns im Original nicht zugänglich war, für den Verteilungskoeffizienten zwischen Quellwasser und Lösung an Kationenaustauschern für neutrale Stoffe Werte zwischen 0,5 und 1,5. Die Änderungen dieser Werte mit wechselnder Konzentration der Lösung waren nur gering. Auffallend war nur der hohe Wert von 17,7 für Phenol. PEPPER u. REICHENBERG (55) sowie THOMAS u. DAVIES (56) berichteten von der Adsorption einfacher Karbonsäuren an saure Kationenaustauscher nach der Freundlichisotherme. Die Werte für n liegen für aliphatische Säuren bei 1, für aromatische bei etwa 1,3. BAFNA u. GOVINDAN (57) fanden für die Adsorption von Karbonsäuren an sulfurierten Polystyrolharzen eine direkte Proportionalität zwischen der Konzentration der Lösung und der adsorbierten Menge. Nach L. SOUNDERS u. R. S. SRIVASTAVA (58) folgt die Adsorption sehr schwacher Basen gleichfalls dem einfachen Verteilungsgesetz. Aus einer neueren Arbeit von REICHENBERG u. WALL (59) geht hervor, daß die Sorption von Wasser und Gelöstem bei verschiedenen vernetzten Austauscherharzen mit steigender Vernetzung abnimmt. Die Autoren unterscheiden zwischen Solvationswasser, das kein Substrat aufnehmen kann und "freiem Wasser" das als Lösungsmittel dient und finden, daß das Verhältnis

$$\frac{\text{Konz. des Gelösten im "freien Wasser"}}{\text{Konz. des Gelösten in der äusseren Lösg.}} = a$$

unabhängig vom Vernetzungsgrad ist. Dabei beträgt das Solvationswasser 4 Mol H_2O /1 Mol H^+ bei der Sorption von Karbonsäuren, 2-3 Mol Wasser pro Mol H^+ -Ionen bei der Aufnahme von Alkoholen.

Über die Absorption von Rohrzucker, Glucose oder Fruktose an sauren Kationenaustauschern liegen nur wenige Angaben in der Literatur vor.

PHILLIPS u. POLLARD (60) stellten fest, daß eine Kolonne mit Amberlite IR 120 aus einer durchlaufenden Lösung weder Rohrzucker noch Fruktose oder Glucose zurückhält. S. VAJNA (61) fand in einer Arbeit, die uns nicht zugänglich war, daß die Menge an Zucker, die von einem Ionenaustauscher aufgenommen wird, vom Feuchtigkeitsgehalt des Harzes abhängt. Der von uns gefundene Verteilungskoeffizienten von Glucose $\alpha = 0,3$, der nach unserer Meinung auch für Fruktose und Rohrzucker gilt, ist auffallend niedrig. Eine Erklärung für diese Erscheinung ist nach dem jetzigen Stand der Erkenntnis über Molekularabsorption an Ionenaustauschern nicht möglich. Der niedrige Wert von α steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung (GRIESSBACH, 62) daß ein Austauscher gegenüber strukturverwandten Stoffen ein bevorzugtes Neutraladsorptionsvermögen zeigt. Von allen Stoffen aber, deren Adsorption an einem aromatischen Austauscherharz untersucht wurde, sind Zucker die am wenigstens mit dem Harzgerüst strukturverwandten. Aus der schon zitierten Arbeit von REICHENBERG u. WALL (59) geht hervor, daß der Wert α für einwertige Alkohole mit kürzerwerdender Kohlenstoffkette abnimmt:

<u>Adsorbat</u>	<u>α</u>
Äthylalkohol	1,3
Propylalkohol	2,0
Butylalkohol	2,5 - 3,0

Daß eine Hexose in dieser Reihe wegen der großen Zahl Hydroxylgruppen pro Kohlenstoffgerüst noch über dem Äthylalkohol eingeordnet werden muß, ist wahrscheinlich.

Auffallend bleibt die geringe Affinität des Rohrzuckers zu den H^+ -Ionen des Austauschers. Da die Rohrzuckerinversion von Hydroniumionen katalysiert wird, muß Rohrzucker eine bestimmte Basizität haben, zumal nach Untersuchungen von BONHOEFFER u. MOELWYN -HUGHES (63) für die säurekatalysierte Inversion ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen H^+ -Ionen, Rohrzucker und "Zucker-kationkomplex" gefordert wird.

Der Verteilungskoeffizient zwischen Porenhalt und Lösung hat für Reaktionen, die durch Ionenaustauscher katalysiert werden, eine mehrfache Bedeutung:

1. Er bestimmt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormenge.

Wegen des Feuchtigkeitsgehaltes des Austauschers und der Absorption des Substrats ist die Geschwindigkeit der Reaktion am Ionenaustauscher pro Katalysatoreinheit in den meisten Fällen noch von der Katalysatormenge abhängig. Wenn man zu einem bestimmten Volumen Reaktionslösung eine größere oder kleinere Menge Ionenaustauscher als Katalysator gibt, wird das am Harz haftende Wasser verschieden stark das Reaktionsvolumen und damit die "Katalysatorkonzentration" verändern. Durch die Absorption des Substrats wird andererseits dessen Gleichge-

gewichtskonzentration in der Lösung je nach Katalysatormenge verschieden stark erniedrigt, wodurch bei Annahme eines Verteilungskoeffizienten auch die Substratkonzentration in den Poren herabgesetzt wird. Der zweite Effekt ist nur wichtig bei Reaktionen, wie der Rohrzuckerinversion, deren Geschwindigkeitskonstante von der Substratkonzentration abhängig ist.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Katalysatorkonzentration ergaben verschiedenartige Ergebnisse: HASKELL u. HAMMETT (13) fanden bei der Esterverseifung eine Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und "Katalysatorkonzentration", diese entspricht bei ihnen dem Verhältnis:

$$\frac{W}{\bar{V}} = \frac{\text{g lufttrockener Austauscher}}{\text{ml Reaktionslösung}}$$

Die Reaktionslösung bestand dabei aus Äthylacetat in einem 70% Aceton/Wasser-Gemisch. THOMAS u. DAVIES (22) dagegen stellten eine Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeitskonstante der Esterverseifung in Wasser von der zugesetzten Katalysatormenge fest. Sie erhielten bei der Zugabe von 0,5; 1,0 und 2,0 g lufttrockenem Austauscher zu je 52 ml Reaktionslösung die Werte $k/g = 7,56$; $7,38$ und $6,90 \cdot 10^{-6}$ (sec^{-1}). "Diese Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit steht in Übereinstimmung mit einer Adsorption von annähernd 1 millival Ester pro Gramm Harz. Mit n-Butyl acetat war die Geschwindigkeitskonstante, wenn eine separate Esterphase vorhanden war, nicht von einer Veränderung der Harzmenge beeinflusst."

Wir müssen zu dieser Ansicht bemerken, daß eine Geschwindigkeitskonstante, die von der Substratkonzentration unabhängig ist, sich nicht ändert, wenn durch irgendeinen Grund die Konzentration des reagierenden Stoffes in Lösung und damit auch in den Poren verringert wird. LAUTSCH u. ROTHKEGEL (18) stellten bei der Diazoessigesterspaltung an trockenem Ionenaustauscher eine nicht lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Katalysatormenge fest, die relative Geschwindigkeit sank dabei mit steigender Katalysatorzugabe. Die von BODAMER u. KUNIN (11) schließlich für die Rohrzuckerinversion ermittelten Werte, lassen wegen ihrer starken Schwankungen keine genaueren Aussagen zu.

Vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht des Substrats zwischen Porenflüssigkeit und überstehender Lösung immer eingestellt ist, sei

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot mval \cdot C' \quad (1) \quad [k] = [\text{min}^{-1} \cdot l \cdot mval^{-1}]$$

Die Zahl der reagierenden Moleküle ist proportional der Menge H^+ -Ionen am Ionenaustauscher (mval) und der Konzentration C' in den Poren. Diese ist $C' = C \cdot \alpha$ wenn C die Konzentration in Lösung ist. Wenn in den Poren dn Moleküle Ausgangsprodukt reagieren, so wird sich die Kon-

zentration in der überstehenden Lösung um dC verringern. Die Zahl der in der Zeit dt reagierenden Moleküle dn wird dabei sowohl dem Poreinhalt (dn') als auch der Lösung ($d\bar{n}$) entnommen.

$$dn = dn' + d\bar{n} \quad (2)$$

Nach dem Verteilungsgesetz ist:

$$\frac{dn'}{V} = \frac{d\bar{n}}{L_v} \gamma \quad (3)$$

Wenn V das Gesamtporenvolumen und L_v das Volumen der Reaktionslösung bezeichnet, ist aus (3)

$$dn' = d\bar{n} \frac{V\gamma}{L_v}$$

Dieser Wert in (2) eingesetzt ergibt

$$dn = d\bar{n} \left(1 + \frac{V\gamma}{L_v}\right), \text{ dividiert durch das Lösungsvolumen:}$$

$$\frac{d\bar{n}}{L_v} = \frac{dn}{L_v + \gamma V} = dC \quad (4)$$

Mit dem Verteilungskoeffizienten eingesetzt in (1) ergibt sich:

$$-\frac{dC}{dt} = k' \frac{k \text{ mval } \gamma C}{L_v + \gamma V}$$

Messen wir aus der Konzentrationsänderung in die Lösung:

$$-\frac{dC}{dt} = k' \text{ mval } C [k'] = [\text{min}^{-1} \cdot \text{mval}^{-1}]$$

so ist

$$k' = k \frac{\gamma}{L_v + \gamma V}$$

Das heißt, die ermittelte Geschwindigkeitskonstante k' ist umgekehrt proportional einem Reaktionsvolumen, das sich aus dem Volumen der Lösung und einem Anteil γV zusammensetzt. k' , die experimentelle Geschwindigkeitskonstante, wird mit steigender Katalysatorzugabe, die eine Vergrößerung von V bedeutet, also immer abnehmen und zwar um so stärker, je kleiner das Lösungsvolumen und so größer γ ist. Das gilt für den Einsatz von gequollenem Harz da sich sonst L_v auf Kosten der Quellung vermindert.

Wird der Austauscher in trockenem Zustand zugesetzt, so muß obige Gleichung sinngemäß umgeformt werden zu

$$k' = k \frac{\gamma}{L_v - G + \gamma V},$$

wobei G diejenige Menge Wasser in ml ist, die das eingesetzte Harz zu vollständigen Quellung benötigt. Jetzt kann, wenn $G > \gamma V$ ist, die gemessene Geschwindigkeitskonstante mit steigender Katalysatormenge bei konstantem vorgegebenem Lösungsvolumen ansteigen. Mit Hilfe dieser Gleichungen sollte es möglich sein, γ aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k' von der zugesetzten Austauschermenge zu bestimmen oder bei bekanntem γ die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Katalysatorzugabe vorauszusagen.

Wenden wir dies auf unsere Versuchsergebnisse an:

Wenn das Lösungsvolumen 500ml beträgt, dann ist die Änderung des "Reaktionsvolumens" durch den Katalysator beim Zusatz von 60g feuchten Ionenaustauscher mit einem Gesamtporenvolumen von 30 ml $\gamma V = 0,3 \times 30 = 10$ ml. Die relative Änderung beträgt dann

$$\frac{L_v + \gamma V}{L_v} = 1,02 \text{ oder } + 2\%.$$

Berücksichtigen wir noch die Wirkung der um 2% verringerten Rohrzuckerkonzentration in der Lösung auf k mit $\sim 1\%$ (vgl. S 24), so sollte sich k' bei der Veränderung der katalysierenden Austauschermenge von sehr kleinen Katalysatormengen ($\rightarrow 0$ gr) auf 60 g um 3% vermindern. Die Abweichung der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten von den theoretischen Werten, durch die untere Gerade in Abb. 17 dargestellt, liegt noch innerhalb der Fehlergrenzen. Für lufttrockenen Austauscher ergibt die Rechnung, daß die relative Änderung

$$\frac{L_v - G + \gamma V}{L_v} = \frac{500 - 20 + 10}{500} = 0,98 \text{ oder } - 2\%$$

beträgt, wenn 60 g gequollenes Harz beim Trocknen an der Luft 20 g Wasser verlieren. Da das Reaktionsvolumen hier kleiner wird, steigt k' an. Berücksichtigen wir auch hier die veränderte Rohrzuckerkonzentration, so beträgt die Änderung der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten bei Zusatz einer 60 g gequollenem Harz entsprechenden Menge lufttrockenen Austauschers 3%. Auch hier folgen die experimentellen Werte den theoretischen im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Die theoretischen Geraden in Abbildung 17 legten wir so in den Gang der Versuchsdaten, daß die Abweichungen der theoretischen von den experimentellen Werten möglichst klein blieben.

Ungeklärt blieb die Frage, warum die beiden Geraden sich nicht bei der (fiktiven extrapolierten) Katalysatorkonzentration 0 treffen, bzw. warum die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit 60 g feuchtem bzw. der ihr entsprechenden Menge lufttrockenem Austauscher, die unter gleichen Bedingungen, nur mit einer Differenz des Reaktionsvolumens von 4% verlaufen, sich um 12% unterscheiden. Zur Erklärung dieser Effekte kam uns die Beobachtung zu Hilfe, daß getrocknete Katalysator - teilchen leicht zerspringen, besonders wenn sie wieder mit Wasser in Berührung gebracht werden, eine Erfahrung, die auch DICKEL (32) machte.

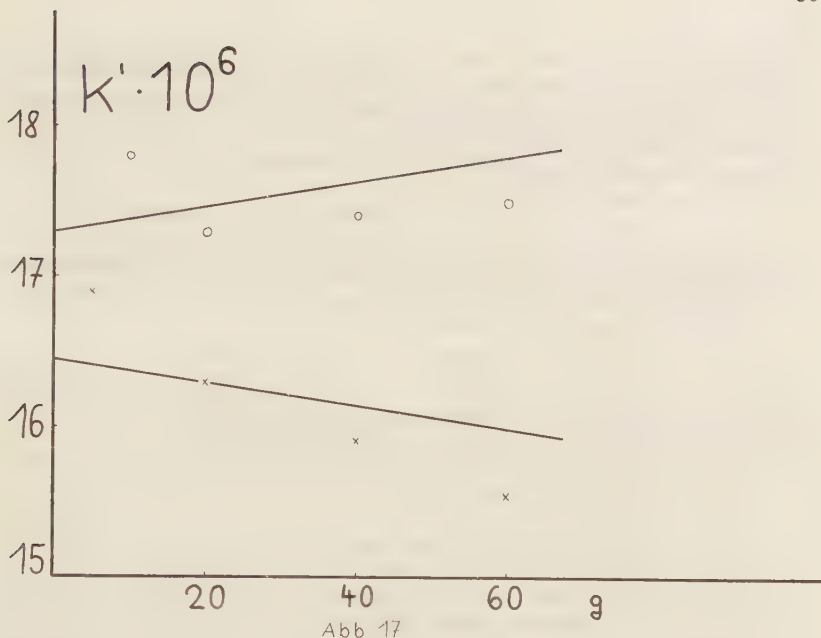


Abb. 17 Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten k' mit der Menge feuchten Harzes in g auf ein Lösungsvolumen von 500 ml. Die ausgezogenen Geraden stellen den theoretisch zu erwartenden Gang dar.

Es besteht also die Möglichkeit, daß die Kornabmessungen bei den Reaktionen mit lufttrockenem Harz nicht mit denen der Reaktionen mit gequollenem Austauscher identisch waren. Ob der steilere Abfall der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k' mit steigender Katalysatormenge bei den Reaktionen mit feuchtem Austauscher, wie er aus Abb. 17 ersichtlich ist, eine systematische oder zufällige Abweichung von der theoretischen Geraden anzeigt, wurde nicht nachgeprüft.

2. Der Verteilungskoeffizient wirkt sich auf die Geschwindigkeit und scheinbare Aktivierungsenergie aus.

In einer kurzen theoretischen Erörterung behandelte F. HELFFERICH (64) den Einfluß eines Verteilungskoeffizienten auf Reaktionen, die durch Ionenaustauscher katalysiert werden. Wenn in dieser Abhandlung auch Annahmen gemacht werden, die jedenfalls für die Rohrzuckerinversion nicht gelten, wie die Geschwindigkeitskonstante sei unabhängig von der Substratkonzentration und die Geschwindigkeitskonstante in homogener Lösung proportional zur Katalysatorkonzentration, so hat doch HELFFERICH auf die Bedeutung des Verteilungskoeffizienten für die Ionenaustauscherkatalyse hingewiesen. Bei allen Untersuchungen auf diesem Gebiet taucht die Frage auf, ob die Geschwindigkeit der chemi-

schen Reaktion am Katalysator bei der Austauscherkatalyse gegenüber der homogenen H^+ -Katalyse verändert ist. Eine Entscheidung hierüber ist erst möglich, wenn der Verteilungskoeffizient des Substrats und seine Temperaturabhängigkeit bekannt sind.

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in den Poren:

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot m_{\text{val}} \gamma C \quad [k] = [\text{min}^{-1} \text{ l mol}^{-1}]$$

und die "Über-alles-Geschwindigkeit" aus der Konzentrationsänderung in der überstehenden Lösung

$$-\frac{dC}{dt} = k' \cdot \frac{m_{\text{val}}}{R_v} C \quad [k'] = [k]$$

wobei R_v das Reaktionsvolumen bedeutet, dann ist mit

$$-\frac{dn}{R_v dt} = \frac{dC}{dt} = k \gamma C = k' C$$

$$k' = k \gamma$$

Die Gesamtgeschwindigkeit k' unterscheidet sich also um den Faktor γ von der chemischen Reaktion im Austauscher.

Daß eine Änderung von γ mit der Temperatur sich auf die scheinbare Aktivierungswärme der Gesamtreaktion auswirkt, braucht nicht weiter ausgeführt zu werden. Eine Verringerung der Absorption mit steigender Temperatur wird den Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion senken.

Aus der "Über-alles-Geschwindigkeit" gemessen an der Konzentrationsänderung in der überstehenden Lösung und der scheinbaren Aktivierungswärme dieser Geschwindigkeit läßt sich also nichts über die Daten des Übergangszustands und die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion an den katalytisch wirksamen Stellen aussagen.

Da bei unserer Reaktion der Verteilungskoeffizient innerhalb der Meßgenauigkeit von der Temperatur unabhängig ist, ist die ermittelte Arrhenius'sche Aktivierungswärme kennzeichnend für die Reaktion in der Austauscherphase. Wie wir auf S. 43 bereits darlegten, ist die Reaktionsgeschwindigkeit selbst aber bei Berücksichtigung des Verteilungskoeffizienten auf etwa 1/30 des für eine äquivalente Säure zu erwartenden Wertes verringert. Zur Deutung dieses Effektes bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Es sind nicht alle Sulfonsäuregruppen erreichbar und deshalb katalytisch unwirksam.
2. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Zuckerkations oder seines Zerfalls in Glucose und Fruktose ist verringert und damit die Reaktion selbst verändert.

Dabei machen wir die begründete Annahme (65, 66), daß die Sulfonsäure-

gruppen vollständig dissoziiert sind.

Die folgende Anwendung des Verteilungskoeffizienten auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Rohrzuckerkonzentration ergibt, daß die chemische Reaktion in den Poren des Austauschers gegenüber einer homogenen Lösung verändert ist und läßt damit die 2. Möglichkeit der Deutung als wahrscheinlicher erscheinen.

Der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Rohrzuckerkonzentration wird auch für die Reaktion in Lösung mit hinreichender Genauigkeit durch die Funktion:

$$\Delta \log k = a \Delta C_{\text{Rohrzucker}}$$

wiedergegeben. In Abb. 18 haben wir aus den uns zugänglichen Arbeiten über den Einfluß der Rohrzuckerkonzentration auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion die entsprechenden Werte eingetragen. Dabei ist die Größe $\log k$ auf der Ordinate nicht in einem absoluten Maßstab, nach der Größe von k , sondern nur relativ innerhalb einer Serie aufgetragen. Die zusammengehörigen Daten wurden durch eine Gerade verbunden. Die genaueren Bedingungen finden sich in Tabelle 13, in der die aus der Steigung errechneten Werte für a zusammengestellt sind. Die Dimension für die Rohrzuckerkonzentration der Lösung war Gewichtsprozent. Zur Umrechnung auf Mol/Liter ist die Größe a mit dem Faktor $1/0,0292 = 34,2$ zu multiplizieren. Es zeigt sich, daß die Größe a innerhalb der Fehlergrenzen von der Temperatur und der Säurekonzentration unabhängig ist. Der Mittelwert beträgt:

$$a = 0,0043.$$

(Tab. 13 s. S. 62).

Behandeln wir nun die Verhältnisse in der Pore. Die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion am Ionenaustauscher k' ist über die Größe a_{exp} von der Rohrzuckerkonzentration abhängig.

$$\Delta \log k' = a_{\text{exp}} \Delta C \quad (C = \text{Substratkonz. in Lösung})$$

Die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion in den Poren zeigt die Abhängigkeit a' :

$$\Delta \log k' = a' \Delta C'$$

(C' = Substratkonzentration in den Poren)

Da $k' = k \gamma$ ist, wird $\Delta \log k' = \Delta \log k$, das heißt, die Änderung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten ist für die experimentelle Konstante gleich der für die chemische Reaktion in der Austauscherphase. Wenn $\gamma C = C'$, wird $a_{\text{exp}} C = a' \gamma C$ und

$$a' = a_{\text{exp}} \frac{1}{\gamma}.$$

Mit dem Wert für $a_{\text{exp}} = 0,0060$ und $\gamma = 0,3$ ergibt sich $a' = 0,020$. Verglichen mit dem Mittelwert bei homogener Reaktion $a = 0,0043$ zeigt sich, daß die Konstante der chemischen Reaktion im Austauscher etwa

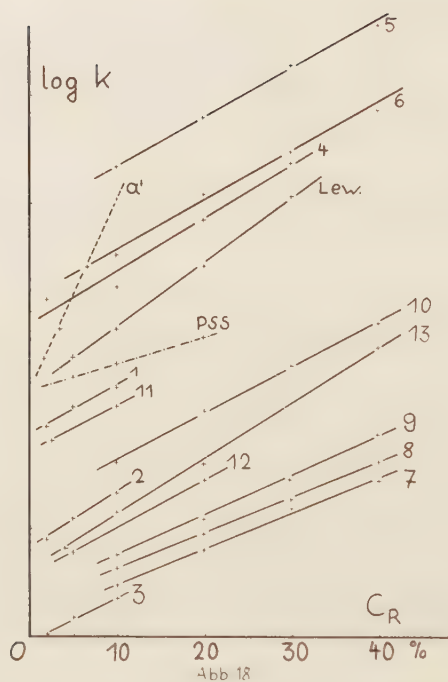
Abb. 18 Die Änderung von $\log k$ mit der Rohrzuckerkonzentration (siehe Tabelle 13)

Tabelle 13

Autor	Temperatur	C _{Rohrzucker} (Gewichts- prozent)	verwende- te Säure	Säure Kon- zentration Mol/l	a	Nr. in Abb.
Ostwald (67)	25	4, 10, 20, 40	HCl		0,0051	13
Spohr (68)	25	2, 10, 20, 30	HBr.	0,5	0,0052	4
Cohen (69)	25 (?)	10, 20	HCl	0,0078	0,0043	-
				0,0156	0,0042	
				0,0313	0,0044	
				0,0625	0,0045	
				0,125	0,0050	
v. Euler (70)	28	5, 20	HCl	0,313	0,0035	12
		2, 5, 10	HCl	0,125	0,0044	11
Jones u. Lewis (71)	20	10, 20, 30, 40	H ₂ SO ₄	0,1	0,0033	7
	30				0,0033	8
	40				0,0036	9
	50				0,0043	10

Fortsetzung Tab. 13

Moran u.	25	10, 20, 30, 40	HCL	0,1	0,0044	5
Lewis (52)	35				0,0043	6
Hitchcock u.						
Dougan (72)	25	2, 5, 10	HCl	0,0972	0,0045	1
				0,486	0,0052	2
				0,972	0,0041	3
eigene Ver- suche	35	5, 10, 20	PSS	0,015	0,0025	PSS
	35	5, 10, 20, 30	Le ₁	-	0,0062	-
	50				0,0060	Lew
	60				0,0067	-

fünfmal so stark von einer Veränderung der Rohrzuckerkonzentration abhängig ist, wie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in Lösung, wie aus der Neigung der Geraden a' in Abb. 18 hervorgeht.

Wenn die Ursachen für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Zuckerkonzentration in homogener Lösung im allgemeinen und für die veränderte Abhängigkeit bei der Reaktion in der Austauscherphase im besonderen auch nicht bekannt sind, so scheint uns doch die Tatsache als erwiesen, daß die chemische Reaktion in den Poren gegenüber der Homogenreaktion verändert ist.

Die Bedeutung des Verteilungskoeffizienten für die Rohrzuckerinversion an Polystyrolsulfonsäure

Die Frage, ob die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Katalyse der Rohrzuckerinversion durch Polystyrolsulfonsäure (PSS) mehr von einer Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktion am Makromolekül oder durch einen Verteilungskoeffizienten zwischen Lösung und der "Polymer-Phase" verursacht wird, läßt sich gleichfalls aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Rohrzuckerkonzentration bei dieser Reaktion beantworten. Wenn nur die chemische Reaktion im gleichen Sinne wie am Austauscher verändert, und die Rohrzuckerkonzentration in der Katalysatorphase dabei gleich der Konzentration des Rohrzuckers im Gesamtvolumen wären, so sollte die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Rohrzuckerkonzentration, d. h. der Wert a_{exp} gegenüber der Katalyse durch monomere Säuren leicht vergrößert oder zumindest gleichgroß sein. Das ist aber nicht der Fall, a_{exp} ist erniedrigt.

Nehmen wir dagegen einen Verteilungskoeffizienten des Rohrzuckers zwischen Katalysator und Lösung an, der für die Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Katalyse durch PSS verantwortlich gemacht wird, so beträgt dieser

$$\gamma = \frac{C'}{C} = \frac{k^*}{k} = \frac{6,8 \cdot 10^{-3}}{8,2 \cdot 10^{-3}} = 0,83$$

k^* ist die Geschwindigkeitskonstante pro H^+ -Ionenkonzentration in

($\text{min}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei kleinen PSS-Konzentrationen.

k ist die Geschwindigkeitskonstante in gleicher Dimension für HCl in sehr verdünnter Lösung.

C' die Rohrzuckerkonzentration in der Katalysatorphase.

C in der freien Lösung und $\bar{C}$ in der Gesamtlösung

Wenn für monomere Säuren

$$\Delta \log k = a \cdot \Delta \bar{C}_{\text{Rohrz.}}$$

so sollte die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten $\Delta \log k'$ für die Katalyse mit PSS bei der Annahme eines Verteilungskoeffizienten

$$\Delta \log k' = a \gamma \Delta \bar{C}$$

sein, wenn eine Änderung der Rohrzuckerkonzentration in Lösung $\Delta \bar{C}$ einer solchen in der Katalysatorphase von $\Delta C' = \gamma \Delta \bar{C}$ entspricht. Das ist in erster Näherung der Fall, wenn wir $C = \bar{C}$ setzen. Die Rohrzuckerkonzentration in der "katalysatorfreien Phase" soll gleich der Konzentration der Gesamtlösung sein. Experimentell ergab sich:

$$\Delta \log k' = a_{\text{exp}} \Delta \bar{C}$$

Mit $a_{\text{exp}} = a \gamma$ sollte die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Rohrzuckerkonzentration bei der Annahme eines Verteilungskoeffizienten gegenüber der normalen Reaktion um den Faktor γ verringert sein.

Bei einer Genauigkeit von k' von $\pm 1\%$ schwankt $a_{\text{exp}} = 0,0025$ um $\pm 0,0004$. Mit $\gamma = 0,83$ ist dann

$$a = \frac{a_{\text{exp}}}{\gamma} = 0,0031 \pm 0,0003$$

Dieser Wert kommt der Größe a für die Katalyse durch monomere Säuren sehr nahe. Wir können deshalb annehmen, daß die Verlangsamung der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit bei der Katalyse durch Polystyrolsulfonsäure in erster Linie durch den Einfluß eines Verteilungskoeffizienten zwischen Lösung und Katalysatorphase verursacht wird.

3. Die chemische Reaktion am Katalysator

In der Literatur über die Kinetik von Reaktionen, die durch Ionenaustauscher katalysiert werden, findet man mehrfach Berechnungen der Aktivierungsenergie ΔF^* , der Aktivierungswärme ΔH^* und der Aktivierungsentropie ΔS^* . Diese Größen werden errechnet aus:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}}$$

k_B = Boltzmann'sche Konstante

h = Planck'sches Wirkungsquantum

wobei $\Delta F^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$
 und $\Delta H^* = E_A - RT$ ist.

Diese thermodynamische Betrachtungsweise des Aktivierungsgleichgewichts stammt von H. EYRING und W. F. K. WYNNE - JONES und ist dargestellt u. a. in der Monographie: *The Theory of Rate Processes* (73).

Im Vergleich mit den entsprechenden Werten für die Katalyse durch Salzsäure ergeben sich Differenzen,

$$\begin{aligned}\Delta F_{\text{Harz}}^* - \Delta F_{\text{HCl}}^* &= \Delta \Delta F^* \\ \Delta H_{\text{Harz}}^* - \Delta H_{\text{HCl}}^* &= \Delta \Delta H^* \\ \Delta S_{\text{Harz}}^* - \Delta S_{\text{HCl}}^* &= \Delta \Delta S^*\end{aligned}$$

aus denen Rückschlüsse auf einen veränderten Energiezustand des aktivierten Komplexes bzw. des Übergangszustandes gezogen werden. In Tabelle 14 haben wir für drei Reaktionen die in den angegebenen Arbeiten errechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle 14:

Autor	Reaktion	$\Delta \Delta F^*$	$\Delta \Delta H^*$	bzw. ΔE_A	$\Delta \Delta S^*$
Mariani (19)	RZ-Invers.	1,278	-1,256	-	-8,23
Bernhard u. Hammet (12)	Estervers.	-		+0,2	+1,7
Lawrence u. Moore (8)	Peptidspaltg.	-	-	-0,2	+4,0

MARIANI (19) erklärt die Änderung der Aktivierungsentropie gegenüber der reinen Säurekatalyse wie folgt: "Die relativ starke Verringerung der Entropie scheint zu zeigen, daß sich der Übergangszustand mit einem Verlust an innerer Entropie auf Kosten des Rohrzuckermoleküls bildet. Das heißt, daß bei der Bildung des aktivierten Komplexes eine wesentliche Umverteilung der Energie zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden erfolgt und die Wahrscheinlichkeit der Übergangszustandsbildung relativ klein ist." BERNHARD u. HAMMET (12) finden bei der Esterverseifung keinen Unterschied zur Reaktion in homogener wässriger Lösung, während LAWRENCE und MOORE (8) für die Peptidspaltung die Änderung $\Delta \Delta S^*$ so begründen: "Es scheint, daß die Adsorption des Peptids an der Säuregruppe des Harzes mit dem Verlust eines Wassermoleküls des Harzes verbunden ist, so daß die Abnahme der Entropie, die bei der aktivierten Adsorption eintritt, kleiner ist als bei der gewöhnlichen Säurekatalyse."

Wenn auch die angegebenen Gründe für das Zustandekommen der ermittelten Veränderungen der Reaktion durchaus möglich sind, so muß eine Deutung doch nicht unbedingt über die veränderten Daten der Übergangszustands führen.

Die Aktivierungsentropie ΔS^* einer bimolekularen Reaktion ist eine Funktion des Häufigkeitsfaktors A. Der Zusammenhang von A und ΔS^* ist gegeben durch

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}, \text{ soda\ss}$$

$$A = e^{\frac{k_B T}{h}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

Der Häufigkeitsfaktor A setzt sich aus der theoretischen Stoßzahl Z, einem sterischen Faktor s und einem Faktor γ , der dem Einfluß einer erhoheten Zahl von an der Reaktion beteiligten Freiheitsgraden entspricht, zusammen. Außerdem gehen in den Häufigkeitsfaktor eventuell die Aktivitätskoeffizienten der Ausgangsprodukte und des Übergangszustands f_i ein. Bei der Bestimmung des Unterschieds der Aktivierungsentropie aus einem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion am Harz und in Lösung wird schließlich der Verteilungskoeffizient γ in den Wert $\Delta \Delta S^\ddagger$ eingehen, da $k'_{\text{Harz}} = \gamma k$ ist. $\Delta \Delta S^\ddagger$ ist dann eine Funktion des Unterschieds im sterischen Faktor Δs , der Änderung der an der Reaktion beteiligten Freiheitsgrade $\Delta \gamma$, einer Änderung der Stoßzahl ΔZ (z. B. durch Viskositätsänderungen, andere dielektrische Verhältnisse), sie ist eine Funktion des Verteilungskoeffizienten γ und veränderter Aktivitätskoeffizienten von Übergangszustand und Ausgangsprodukten:

$$\Delta \Delta S^\ddagger = f(\Delta Z, \Delta \gamma, \Delta s, \Delta f_i, \gamma).$$

Eine Veränderung der Aktivierungsentropie $\Delta \Delta S^\ddagger$ lässt also bei dieser "kinetischen" Betrachtungsweise mehrere Deutungen zu.

Nach der Transition State Theory ist die Geschwindigkeit auch einer Folgereaktion nur durch das Gleichgewicht zwischen Ausgangszustand und geschwindigkeitsbestimmendem aktiviertem Komplex bestimmt (73, S. 200). Wenn Gleichgewicht zwischen den einzelnen Zwischenstoffen herrscht, können alle diese Stufen mit ihren aktivierten Zuständen, die im Verlauf der Reaktion durchlaufen werden müssen, vernachlässigt werden.

Wenden wir diese Betrachtungsweise auf die Reaktion am Ionenaustauscher an, so müssen wir als vergleichbaren Anfangszustand die Substratlösung und die H^+ -Ionen am gequollenen Austauscher betrachten. Die während der Reaktion zu durchlaufenden Zwischenstufen wären das Eindringen des Gelösten in die Austauscherphase, die Bildung des Katalysator-Substrat-Komplexes und seine Aktivierung.

Die Änderung der Aktivierungsentropie beträgt im Vergleich zur homogenen Säurekatalyse dann

$$-\Delta \Delta S^\ddagger = \frac{\Delta \Delta F^\ddagger}{T} - \frac{\Delta \Delta H^\ddagger}{T}.$$

Wenn $F_{\text{Harz}}^\ddagger$ die freie Energie des Übergangszustandes am Harz, F_{Harz} die freie Energie der H^+ -Ionen am Austauscher, $F_H^\ddagger$ und F_H die entsprechenden Groen bei homogener Reaktion und $F_S^\ddagger$ die freie Energie des Rohrzuckers in Lösung ist und die gleiche Indizierung auch für die

Enthalpie H gilt, so ist

$$-\Delta\Delta S^* = \frac{F_{\text{Harz}}^* - F_{\text{H}}^* - F_{\text{Harz}} + F_{\text{H}}}{T} - \frac{H_{\text{Harz}}^* - H_{\text{H}}^* - H_{\text{Harz}} + H_{\text{H}}}{T}$$

da F_{S} und H_{S} bei beiden Reaktionen gleich sein müssen.

Wir sehen aus dieser Beziehung, daß die Änderung der Aktivierungsentropie nicht nur von Änderungen im Zustand des aktivierten Komplexes, sondern auch von der Veränderung im Energiezustand des Katalysators beeinflusst wird. Die Aktivierungsentropie wird also durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt.

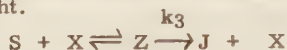
Die Deutung ihrer Änderung über eine "Umverteilung der Freiheitsgrade" oder eine "veränderte Solvation des aktivierten Komplexes" wird erst glaubhaft, wenn auch eine entsprechende Änderung der scheinbaren Aktivierungswärme gefunden wird. Denn auch diese Größe ist von beiden Effekten beeinflusst. Nach MOELWYN - HUGHES (74) ist nämlich

$$E_A = E - \phi RT$$

wobei ϕ die Zahl der an der Reaktion beteiligten Freiheitsgrade ist. Bleibt E_A konstant, so darf sich auch ϕ nicht ändern. Ist ϕ erniedrigt, was zur Erklärung der bei der Rohrzuckerinversion verringerten Reaktionsgeschwindigkeit notwendig ist, so sollte E_A erhöht sein. Dieses Ergebnis aber deckt sich nicht mit den Messungen MARIANIS. Die Auffassung, daß Ionenaustauscher Pseudosäuren mit verringerten Freiheitsgraden sind, deren Autor nach Mc. GARVEY u. KUNIN (3) HELFERICH sein soll, steht ebenfalls nicht in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Eine Katalyse der Rohrzuckerinversion durch Pseudosäuren ist uns nicht bekannt. Die Verminderung der für eine Reaktion verfügbaren Freiheitsgrade ist mit einem Anstieg der scheinbaren Aktivierungswärme verbunden. Ausserdem sollte ein Katalysator "mit verringerten Freiheitsgraden" alle Reaktionen schlechter katalysieren als einsolcher mit einer höheren Zahl. Das ist nicht der Fall, wie man am Beispiel der Peptidhydrolyse sieht. Hier muß gefordert werden, daß bei einer veränderten Solvation nicht nur die Entropie sondern auch die Enthalpie H des Übergangszustands geändert wird. Die Frage, ob die "Abspaltung eines Moleküls Wasser vom Harz" nicht eine Erhöhung des Wertes H_{Harz}^* bedeutet, wenn sie überhaupt Einfluß auf den Übergangszustand haben soll, soll hier nur angeschnitten werden.

Für alle Reaktionen, bei denen ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Katalysator, Ausgangsprodukt und Komplex besteht, ist eine Berechnung der wirklichen Aktivierungsdaten aus den Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich. Hiervon ausgenommen sind Reaktionen, bei denen das vorgelagerte Gleichgewicht auf der Seite des Komplexes liegt, sodaß bei genügend hoher Substratkonzentration die Geschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration wird und damit gleich der Reaktionsgeschwindigkeit des Komplexes ist. Die bisher untersuchten, durch

Ionenaustauscher katalysierten Hydrolysen verlaufen alle nach der I. Ordnung. Die Bildung einer größeren Menge an Katalysator-Substrat-Komplex Z ist nach SCHWAB (75) aber mit einem Absinken der Reaktionsordnung verbunden, wenn Z ein Arrhenisscher Zwischenkörper ist, bei dem Gleichgewicht zwischen Ausgangsstoff S, Katalysator X und Komplex Z besteht.



Die Bildungskonstante des Komplexes ist dann

$$K = \frac{(Z)}{(S)(X - Z)}$$

und die Bildungsgeschwindigkeit der Endprodukte wird

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{k_3 K (X)(S)}{1 + K(S)}.$$

Diese Bildungsgeschwindigkeit ist nicht mehr proportional der Substratkonzentration S, um so weniger je größer K ist. Wird $K \gg 1$, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration unabhängig und 0. Ordnung. Für die bekannten Reaktionen am Ionenaustauscher bedeutet das, daß, wenn ein vorgelagertes Gleichgewicht vorhanden ist, seine Bildungskonstante sehr klein ist. Eine starke Absorption in der Austauschphase wird also nicht durch die Bildung einer größeren Menge reaktionsfähigen Zwischenstoffes verursacht.

Ist die Bildungskonstante des Katalysatorkomplexes, der zumindest bei der Rohrzuckerinversion gefordert werden muß (63), sehr klein, so ist

$$\frac{dJ}{dt} = k_3 K (S)(X).$$

Eine "Aktivierungswärme" enthält bei einer solchen Reaktion auch die Veränderung von K mit der Temperatur, während der "Häufigkeitsfaktor" bzw. die Größe $\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}$ proportional der Bildungskonstante des vorgelagerten Komplexes wird. Eine Berechnung der scheinbaren Aktivierungswärme, des Häufigkeitsfaktors oder der Aktivierungsentropie ergibt dann Werte ohne physikalischen Sinn. Die von EYRING (73) definierten Aktivierungsgrößen geben zwar auch für Folgereaktionen den Unterschied zwischen dem Energiezustand der Ausgangsstoffe und dem aktivierten Komplex an, es ist aber möglich, daß diese Aktivierungsdaten sich z. B. bei der Verwendung eines anderen Katalysators ändern, weil die Bildungskonstante des Katalysatorkomplexes dabei wechselt, während die wirkliche Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses gleich bleibt.

Vergleichen wir nun die Über-alles-Geschwindigkeit von Reaktionen, die durch Ionenaustauscher katalysiert werden, mit der Geschwindigkeit dieser Reaktionen bei der Katalyse durch Säuren in Lösung, so finden wir als gemeinsames die Tatsache, daß die scheinbare Aktivierungswärme wenig verändert ist. Denn auch für die Rohrzuckerinver-

sion liegt sie, wie wir gesehen haben, dicht bei dem Wert, der für eine dem Poreninhalt entsprechende Säure zu erwarten ist. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion am Ionenaustauscher aber sind, bezogen auf gleiche Katalysatormengen, zum Teil erheblich kleiner (Rohrzuckerinversion), gleich (Esterverseifung) oder bis 16 mal so groß (Peptidhydrolyse), wie bei der Säurekatalyse. Nach der Transition State Theory bedeutet das aber, daß die Differenz zwischen der Enthalpie der Ausgangsstoffe und des Übergangszustands ΔH_{Harz}^* bei der Reaktion am Ionenaustauscher annähernd gleich ist dem ΔH_{H}^* bei der Katalyse in homogener Säurelösung. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Übergangszustandes dagegen ist am Austauscherharz für die Rohrzuckerinversion kleiner, für die Esterverseifung annähernd gleich und für die Peptidhydrolyse größer als in Lösung. Die Vermutung, daß diese Erscheinung durch einen Verteilungskoeffizienten verursacht wird, der das Substrat mehr oder weniger in der Austauscherphase anreichert, liegt nahe. Aus unseren Untersuchungen über den Einfluß des Verteilungskoeffizienten auf die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion geht hervor, daß der Verteilungskoeffizient allein die Veränderung der Geschwindigkeit pro Katalysatoreinheit nicht erklären kann. Weitere Messungen von Geschwindigkeiten und Verteilungskoeffizienten für andere Substrate liegen bisher nicht vor.

Versuchen wir, eine Beziehung zwischen Verteilungskoeffizient und Reaktionsgeschwindigkeit am Ionenaustauscher zu finden, so ergibt sich aus unseren Messungen und einzelnen Literaturangaben folgendes Bild:

1. Der Verteilungskoeffizient bei der Rohrzuckerinversion ist kleiner als 1, ihre Geschwindigkeit ist gegenüber der Homogenreaktion noch langsamer, als sie selbst unter dieser Voraussetzung sein sollte.
2. Bei der Esterverseifung sind die Geschwindigkeiten am heterogenen Katalysator größer (9) oder annähernd gleich (12) der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung. Die Verteilungskoeffizienten für die entsprechenden organischen Säuren liegen zwischen 1 und 2 (56, 59).
3. Die Peptidhydrolyse verläuft etwa 16 mal so schnell, wie in einer gleichkonzentrierten Säurelösung. Der Verteilungskoeffizient für schwache organische Basen am Ionenaustauscher ist wohl stets größer als 1, wenn der Porenradius ein Eindringen zuläßt. z. B. für Koffein 13,6 (58).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Umsetzungen von Stoffen, die nur in geringem Maß vom Austauscher aufgenommen werden, von diesem schlecht katalysiert werden, Reaktionen von Substraten, die in der Austauscherphase angereichert werden, dagegen schneller verlaufen als in Lösung. Ist der Verteilungskoeffizient 1, so ist auch die Geschwindigkeit am Austauscher nur wenig gegenüber der homogenen Reaktion verändert. Für durch Ionenaustauscher katalysierte Reaktionen gilt demnach die Regel:

Die Kräfte, die das Eindringen des Gelösten verhindern, verringern auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Übergangszustands.

Durch verstärkte Absorption wird die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Übergangszustands vergrößert. Daß die Geschwindigkeitskonstante nicht proportional dem Verteilungskoeffizienten ist, kann durch folgende Überlegung erklärt werden.

Für die Rohrzuckerinversion am Ionenaustauscher ist die Bildung des Übergangszustands einerseits wegen der geringeren Konzentration des Substrats in der Austauschphase verringert. Die Kräfte, die das Eindringen des Rohrzuckers in das Porenwasser verhindern, erschweren nun auf der anderen Seite auch noch die Bildung des "Zuckerkations", sodaß die Verminderung der Geschwindigkeitskonstante sich aus zwei Anteilen zusammensetzt, die beide die gleiche Ursache haben, und wovon nur ein Anteil, der Verteilungskoeffizient direkt meßbar ist. In dieses vielleicht etwas grobe Bild, daß die Kräfte zwischen Substrat und Austauscherharz den Verteilungskoeffizient des Gelösten und in stärkerem Maß die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, fügen sich die bisher bekannten Ergebnisse über Katalyse durch Ionenaustauscher ein.

Man muß annehmen, daß noch weitere Effekte den Unterschied zwischen der Reaktion am Austauscher und der in Lösung beeinflussen. Da, wie bei jeder Hydrolyse, auch das Wasser Einfluß hat, kann über veränderte Solvation oder Unterschiede im Aktivitätskoeffizienten des Wassers auch dieser Effekt wirksam werden. Eine bestimmte Aussage kann hier nicht gemacht werden, zumal die Rolle des Wassers bei der Rohrzuckerinversion in Lösung bis jetzt noch nicht geklärt ist (79). Auch der Quellungsdruck des Harzes, der sich dem Porenhalt mitteilt, muß bei Reaktionen an Ionenaustauschern berücksichtigt werden. Der Quellungsdruck von Kationenaustauschern wurde von GLUECKAUF (76) aus der Sorptionskurve von Wasser bestimmt. Für ein mit H^+ -Ionen gesättigtes Polystyrolsulfonsäureharz beträgt der Quellungsdruck 250 at, wenn das Harz mit einem Zusatz von 10% Divinylbenzol vernetzt ist. Um ein solches Harz handelt es sich auch bei dem von uns verwendeten Lewatit S 100.

Nach einer Theorie von van 't HOFF werden Reaktionen, deren aktivierter Komplex ein größeres Volumen hat als die Ausgangsstoffe, durch Druck verlangsamt und umgekehrt. Für die Rohrzuckerinversion bestimmte MOELWYN- HUGHES (75) den Unterschied ΔV_C zwischen dem Volumen eines Mols Ausgangsstoffe und einem Mol aktiviertem Komplex aus Messungen von ROTHMUND (76) zu $+2,5 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$, während ΔV_C bei der Hydrolyse von Methylacetat $-8,7 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ beträgt. Die Rohrzuckerinversion wird also unter Druck verlangsamt, jedoch nicht so stark, daß die Veränderung der Reaktion am Ionenaustauscher gegenüber dem Verlauf in homogener Lösung durch den Quellungsdruck allein verursacht sein könnte. Die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion sinkt nämlich bei einer Erhöhung des Drucks von 1 auf 500 at um 6% und steigt bei der Esterhydrolyse um 21 %.

4. Die Katalyse der Rohrzuckerinversion durch lösliche Polystyrolsulfonsäure.

Die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion ist um rund 20% vermindert, wenn sie anstatt durch Salzsäure durch äquivalente Mengen Polystyrolsulfonsäure (PSS) katalysiert wird. Wie wir gesehen haben, läßt sich diese Erscheinung durch die Annahme eines Verteilungskoeffizienten erklären, der auch die Ursache für die verringerte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Rohrzuckerkonzentration ist. Die scheinbare Aktivierungswärme der durch PSS katalysierten Rohrzuckerinversion ist gegenüber der Katalyse mit Salzsäure nicht verringert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist fast zweimal so groß, wie es der potentiometrisch ermittelten H^+ -Ionenaktivität entspricht, dabei innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Sulfurierungsgrad.

W. KERN (38) findet für die Geschwindigkeitskonstante der Rohrzuckerinversion pro Säurekonzentration an Polyvinylsulfonsäure (PVS) einen Wert, der um rund 30% unter dem für eine äquivalente Salzsäure liegt. Er deutet dieses Verhalten durch die verminderte H^+ -Ionenaktivität der PVS-Lösung, hervorgerufen durch nicht vollständige Dissoziation der polymeren Säure. Wir sind jedoch der Meinung, daß auch polymere Sulfonsäuren genauso wie die sulfosauren Ionenaustauscher praktisch vollkommen dissoziiert sind. (65, 66). Die PVS ist dann in ihrer katalytischen Aktivität zwischen PSS und den Austauschharzen einzuordnen. Die Ursache für die geringere Wirksamkeit der PVS ist wohl der kleinere Abstand zwischen den Sulfonsäuregruppen. Dieser bedingt ein Ansteigen der Wechselwirkungen zwischen den H^+ -Ionen bzw. eine Vergrößerung der Säurekonzentration in der "Polymer-Phase". Dadurch wird entweder der Verteilungskoeffizient verringert oder die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion verändert.

Wenn auch die Geschwindigkeitskonstante bezogen auf die titrierbare H^+ -Ionenkonzentration von Salzsäure über PSS, PVS bis zum Austauschharz abfällt, so müssen wir doch feststellen, daß weder die scheinbare Aktivierungswärme noch die Größe a_{exp} , die wir auf Seite 61 definierten, einen ähnlichen Gang zeigen. E_A ist für Polystyrolsulfonsäure am größten, a_{exp} am kleinsten.

Tabelle 15

Katalysator	$k'_{(25^\circ)} \cdot 10^4$	$E_A (30^\circ)$	a_{exp}
0, 1n HCl	82	25,0 kcal/Mol	0,0043
PSS	68	26,4 "	0,0025
PVS	58	-	-
Lewatit S 100	6,25	22,5	0,006

Da die starke Erniedrigung von k' , E_A und der Anstieg von a_{exp} nur bei Lewatit auftritt, schliessen wir, daß dies eine Folge der Vernetzung der polymeren Säure und der damit verbundenen Eigenschaften ist.

Bemerkenswert ist, daß die relative Geschwindigkeit k' für die Hydrolyse von Peptiden von Salzsäure über PVS zum Ionenaustauscher ansteigt. (39, 8).

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Wir untersuchten die Kinetik der Rohrzuckerinversion bei der Katalyse durch gequollenen und luftgetrockneten Ionenaustauscher Lewatit S 100 in der H^+ -Form, sowie durch lösliche Polystyrolsulfonsäure. Hierbei wurde die Katalysatormenge, die Temperatur und die Rohrzuckerkonzentration variiert. Weiter bestimmten wir den Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit am Austauscher sowie die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Zusatz der Reaktionsprodukte, Glucose und Fruktose. Der Verteilungskoeffizient zwischen Poreninhalt und Lösung und seine Temperaturabhängigkeit wurden für Glucose ermittelt.

Zur polarimetrischen Bestimmung des Umsatzes am Ionenaustauscher muß die Einstellung der Mutarotation abgewartet werden, die vom H^+ -Ionenaustauscher kaum katalysiert wird. Für die Berechnung reproduzierbarer Geschwindigkeitskonstanten kann nur die Reaktion nach Ablauf einer "Induktionsperiode" von 2-3 Stunden herangezogen werden.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion am Ionenaustauscher beträgt nur etwa 1/100 des Wertes der für eine derart hochkonzentrierte Säurelösung zu erwarten ist. Die scheinbare Aktivierungswärme dagegen entspricht dem für eine 4n Säure extrapolierten Wert. Die Erhöhung der Rohrzuckerkonzentration brachte einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten mit sich. Dieser Effekt und der Verlauf nach der I. Ordnung unter jeder Bedingung spricht gegen eine Adsorption des Rohrzuckers an der Phasengrenzfläche des heterogenen Katalysators.

Auch durch den Zusatz von Glucose und Fruktose wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion erhöht. Der Anstieg steht mit dem bei der Erhöhung der Rohrzuckerkonzentration darin in Übereinstimmung, daß bei gleicher Wasserkonzentration der überstehenden Lösung die Geschwindigkeitskonstanten gleich sind. Dieser Effekt ist von der Rohrzuckerinversion in Lösung her bekannt.

Eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion zum Korn konnte aus der geringen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Rührgeschwindigkeit ausgeschlossen werden. Die Wegdiffusion der Reaktionsprodukte kann gleichfalls keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante nehmen, da Glucose sehr schnell ihre Gleichgewichtskonzentration in der Austauscherphase einstellt.

Die Anwendung der Theorie über Diffusion und Reaktion an porösen Katalysatoren auf die kinetischen Ergebnisse zeigt keine sinnvolle Übereinstimmung. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der

Korngröße kann die starke Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstanten gegenüber der Reaktion in Lösung nicht erklären. Ihre Temperaturabhängigkeit ist so gering, daß die Arrhenius' sche Aktivierungswärme der chemischen Reaktion am Austauscher danach annähernd Null sein müßte. Da die scheinbare Aktivierungswärme gegenüber der Reaktion einer dem Porenhalt äquivalent konzentrierten Lösung an H^+ -Ionen nicht erniedrigt wird, nehmen wir an, daß die Nachdiffusion des Substrats in den Poren keinen Einfluß auf die experimentelle Geschwindigkeitskonstante hat. Auch die Tatsache, daß die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Rohrzuckerkonzentration von der Temperatur unabhängig ist, wie in homogener Lösung, spricht gegen eine Diffusionsbeeinflussung der Reaktion am Austauscher.

Der Verteilungskoeffizient für Glucose $\alpha = 0,3$ an Lewatit S 100 ist innerhalb der Fehlergrenzen temperaturunabhängig. Aus dem Verlauf der Reaktion nach der I. Ordnung, der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Rohrzuckerkonzentration und vom Glucosezusatz wird geschlossen, daß der Verteilungskoeffizient für Rohrzucker, Glucose und Fruktose gleich ist. Der Verteilungskoeffizient kann nicht die alleinige Ursache für die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit am Ionenaustauscher sein, da die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten am Austauscher stärker ist, als es dem Verteilungskoeffizienten entspricht.

Die Untersuchung der Quellung mit veränderter Temperatur hat ergeben, daß das Austauschergerüst annähernd den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie Wasser hat, die äusseren Kornabmessungen aber für Lewatit S 100 von der Temperatur nahezu unabhängig sind.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pro Gramm Austauscher wird bestimmt durch den Verteilungskoeffizienten, das Gesamtporenvolumen und das Lösungsvolumen. Die experimentellen Ergebnisse stehen in ausreichender Übereinstimmung mit der Theorie.

Die gegenüber der Reaktion in homogener Lösung um das fünffache erhöhte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Rohrzuckerkonzentration, die durch die Größe

$$a = \frac{\Delta \log k}{\Delta C_{\text{Rohrzucker}}}$$

gekennzeichnet ist, deutet auf eine Veränderung der chemischen Reaktion am Austauscher hin. Aus Messungen der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Rohrzuckerkonzentration errechnet sich nach Literaturangaben ein Mittelwert von $a = 0,0043$, wenn die Rohrzuckerkonzentration in Gewichtsprozent angegeben wird. Dieser Wert ist von der Säurekonzentration und der Temperatur innerhalb der Messgenauigkeit unabhängig. Für die Reaktion in der Austauscherphase ergibt sich dagegen $a = 0,020$.

Es wird die Hypothese aufgestellt, daß die Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit am Ionenaustauscher gegenüber der Reaktion in homo-

gener Lösung ebenso wie die Verteilungskoeffizienten der entsprechenden Substrate durch die Kräfte zwischen Substrat und Austauscher bestimmt werden.

Das Verhalten von Polystyrolsulfonsäure als Katalysator der Rohrzuckerinversion entspricht weder dem einer monomeren starken Säure noch dem eines vernetzten Ionenaustauschers. Die gegenüber einer äquivalentkonzentrierten Salzsäurelösung um 20% verringerte Geschwindigkeitskonstante sowie deren verringerte Abhängigkeit von der Rohrzuckerkonzentration läßt sich weitgehend durch die Annahme eines Verteilungskoeffizienten von $\gamma \approx 0,8$ erklären. Die Rohrzuckerinversion verläuft an Polystyrolsulfonsäure schneller als in einer Salzsäurelösung gleicher H^+ -Ionenaktivität.

VII. LITERATUR

- (1) R. Griesbach Chem. Tech. 5, 187 (1953)
- (2) F. Helfferich Angew. Chem. 66, 241 (1954)
- (3) F. X. Mc. Garvey u.
R. Kunin In: Ion Exchange Technology
New York 1956 Kapitel 11
- (4) R. Kunin u. F. X. Mc. Garvey Ind. Egg. Chem. 46, 118 (1954)
- (5) 47, 565 (1955)
- (6) 48, 540 (1956)
- (7) 49, 510 (1957)
- (8) L. Lawrence u. W. J. Moore Am. Soc. 73, 3973 (1951)
- (9) G. G. Thomas u. C. W. Davies Nature 159, 372 (1947)
- (10) E. Mariani Ann. Chimica 39, 283 (1949)
- (11) G. Bodamer U. R. Kunin Ind. Engg. Chem. 43, 1082 (1951)
- (12) S. A. Bernhard u. L. P. Hammett Am. Soc. 75, 5834 (1953)
- (13) V. C. Haskell u. L. P. Hammett Am. Soc. 71, 1284 (1949)
- (14) Agathe Häßler Diplomarbeit Univ. München 1957
- (15) H. Deuel, S. Solms, L. Anyas -
Weisz u. G. Huber Helv. Chim. Acta 34, 1849 (1951)
- (16) S. Sussmann Ind. Engg. Chem. 38, 1228 (1946)
- (17) N. L. Smith u. N. R. Amundsen Ind. Engg. Chem. 43, 2156 (1951)
- (18) W. Lautsch u. W. Rothkegel Naturforschg. 6 b, 366 (1951)
- (19) E. Mariani Ann. Chimica 40, 500 (1950)
- (20) C. L. Levesque u. A. M. Craig Ind. Engg. Chem. 40, 97 (1948)
- (21) F. Helfferich Am. Soc. 76, 5567 (1954)
- (22) C. W. Davies u. G. G. Thomas J. chem. Soc. 1952, 1607
- (23) L. Sounders u. R. Srivastava J. chem. Soc. 1950, 2915
- (24) W. Bodamer u. R. Kunin Ind. Engg. Chem. 45, 2577 (1953)
- (25) H. Stuart Physik der Hochpolymeren
Berlin 1953 Kapitel 3
- (26) L. P. Hamett u. M. Paul Am. Soc. 56, 830 (1934)
- (27) P. M. Leininger u. M. Kilpatrick Am. Soc. 60, 2891 (1938)
- (28) F. Nachod Research Council of Israel Spez.
Publ No. 1, 188 (1952)

- (29) H. Schmid Handbuch der Katalyse 7, 1
27 (1943)
- (30) E. A. Moelwyn-Hughes Kinetics of Reactions in Solution Oxford 1947 S. 58
- (31) G. E. Boyd u. B. A. Soldano Z. f. Elchem. 57, 165 (1953)
- (32) G. Dickel u. L. v. Niciecki Z. f. Elchem. 59, 913 (1955)
- (33) W. H. Wadmann J. chem. Soc. 1952, 3051
- (34) R. Kuhn Die Fermente und ihre Wirkungen Leipzig 1925 (I, 257)
- (35) E. A. Moelwyn-Hughes Zs. physik. Chem. 26, 281 (1934)
- (36) C. S. Hidson Am. Soc. 30, 1160 (1908)
- (37) R. Kuhn Zs. physik. Chem. 129, 57 (1923)
- (38) W. Kern Makrom. Chem. 7, 231 (1956)
- (39) W. Kern u. R. C. Schulz Angew. Chem. 69, 153 (1967)
- (40) R. Signer, A. Demagistri Makrom. Chem. 18/19, 139
u. C. Müller (1956)
- (41) U. P. Strauss u. R. M. Fuoss siehe (25) II, Kapitel 25
- (42) W. Kern Zs. physik. Chem. (A) 181, 252
(1938)
- (43) L. Sempotowski Ber. 22, 2663 (1889)
- (44) A. F. Armstrong u. R. J. Caldwell Proc. Poy. Soc. 74, 195
- (45) R. J. Caldwell Proc. Roy. Soc. 78, 272 (1906)
- (46) M. A. Rosanoff u. H. M. Potter Am Soc. 35, 248 (1913)
- (47) J. Meyer Zs. physik. Chemie 62, 73 (1908)
- (48) Nelson u. Beegle Am. Soc. 41, 570 (1919)
- (49) M. Thiessen in Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen H₁
Berlin 1923
- (50) A. Wheeler Adcanves in Catalysis III, 250
(1951)
- (51) K. Hayashi Tafeln der Hyperbelfunktionen
Berlin 1955
- (52) Th. Moran u. W. Lewis J. chem. Soc. 121, 1613 (1924)
- (53) Öholm in Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen
H₁, 248 Berlin 1923

- (54) Wheaton u. W. C. Baumann
Ann. N. Y. Acad. Sci. 57, 159
(1953) cit in Ind. Engg. Chem
47, 71 (55)
- (55) D. Reichenberg u. K. W. Pepper
Z. f. Elchem. 57, 184 (1953)
- (56) C. W. Davies u. G. G. Thomas
J. chem. Soc. 1951, 2624
- (57) S. L. Bafna u. K. P. Govindan
Ind. Engg. Chem 48, 310 (1956)
- (58) L. Sounders u. R. S. Srivastava
J. chem. Soc. 1952, 2111
- (59) D. Reichenberg u. W. F. Wall
J. chem. Soc. 1956, 3364
- (60) J. D. Philipps u. A. Pollard
Nature 171, 41 (1953)
- (61) S. Vajna
Sugar Ind. Abstr. 13, 122 (1951)
cit: Chem. Abstr. 46, 804 b
47, 11768 a
- (62) R. Griesbach
Chimia 11, 33 (1957)
- (63) K. F. Bonhoeffer u. E. A. Moelwyn-
Hughes Naturw. 22, 174 (1934)
- (64) F. Helfferich
Am. Soc. 76, 5567 (1954)
- (65) J. F. Duncan
Proc. Roy. Soc. A214, 344 (1952)
- (66) K. Kanamaru, M. Nagasawa
u. K. Nakamura
J. chem. Soc. Japan, Ind. Sect.
56, 435 (1953)
- (67) W. Ostwald
J. prakt. Chem. 31, 315 (1885)
- (68) J. Spohr
J. prakt. Chem. 33, 265 (1886)
- (69) E. Cohen
Zs. physik. Chem. 23, 448 (1887)
- (70) H. v. Euler
Zs. physik. Chem. 32, 348 (1900)
- (71) C. M. Jones u. W. C. Lewis
J. chem. Soc. 117, 1120 (1920)
- (72) D. J. Hitchcock u. R. B. Dougan
J. physik. Ch. 39, 1777 (1935)
- (73) S. Glasstone, K. J. Laidler
u. H. Eyring
The Theory of Rate Processes
New York, London 1941
- (74)
siehe (30) S. 24
- (75) G. M. Schwab
Katalyse vom Standpunkt der
chem. Kinetik S. 56 (1931)
- (76) E. Glueckauf
Proc. Roy. Soc. A214, 207 (1952)
- (77)
siehe (30) S. 338
- (78) Rothmund
Zs. physik. Chem. 20, 168 (1896)
- (79) J. W. Baker u. E. Rothstein
Handbuch der Katalyse Band II,
S. 133 (1940)

Lebenslauf

Am 17. April 1927 wurde ich, Lutz Rohrschneider, Sohn des Universitätsprofessors Dr. med. Wilhelm Rohrschneider und seiner Ehefrau Ursula geb. Heffter, in Berlin geboren.

Die Volksschule besuchte ich ab 1933 in Greifswald und Köln, die Wilhelm-Oberschule in Königsberg (Pr) von 1937 bis zu meiner Einberufung zum Wehrdienst 1944. Von 1945 bis 1948 war ich in russischer Kriegsgefangenschaft. Als Spätheimkehrer erhielt ich die Zulassung zum Studium an der Universität Münster/Westfalen auf Grund des Reifevermerks zum Sommersemester 1949. Am 20. Dezember 1952 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab und am 29. April 1955 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Seit dem 9. 3. 57 bin ich mit Dr. med. Hildegard Rohrschneider geb. Bauermann verheiratet.

